IGM83-091-095
Etude No. 95
Projet 8351-091

RAPPORT FINAL (Phases I et II)

ETUDE DES POLYMERES CONTENANT UN ADJUVANT*

B. Favis, attaché de recherche à l'IGM

S. Savard, attaché de recherche, Université Laval

L.P. Blanchard, Dép. de génie chimique, Université Laval

J. Léonard, Dép. de chimie, Université Laval

R.E. Prud'homme, responsable du projet, Dép. de chimie, Université Laval

M. Leclerc, étudiant d'été, Université Laval

S. Caron, étudiant d'été, Université Laval

*Ce projet a été financé par l'Institut de génie des matériaux du Conseil national de la recherche.

Août 1983

CNRC 21376

Note au lecteur:

Les idées exprimées dans ce document sont celles de l'auteur (ou du contractant) et ne sont pas nécessairement partagées par l'Institut de génie des matériaux ou par le Conseil national de recherches Canada. L'auteur (ou le contractant) en assume l'entière responsabilité.

Si la demande est suffisante, des exemplaires supplémentaires de cet ouvrage pourront être disponibles dans la seconde langue officielle (français ou anglais).

Note to the reader:

The views expressed in this document are those of the author (or contractor) who assumes their full responsibility. They are not necessarily shared by the Industrial Materials Research Institute or the National Research Council of Canada.

If sufficient requests are received, a copy of this document will be made available in the other official language (French or English).

TABLE DES MATIERES

RESUME GENERAL IV

GENERAL SUMMARY XIV

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE 8

CHAPITRE I, The Interaction of a Cationic Silane Coupling Agent with Mica 9

CHAPITRE II, The Formation of Coupling Agent Monolayers on the Surface of Mica 32

CHAPITRE III, The Coupling of Polystyrene to a Silane Surface Treated Mica 60

DEUXIEME PARTIE 87

CHAPITRE I, L'hydrolyse et la condensation du γ-methacryloxy-propyltrimethoxy silane en solution aqueuse 88

CHAPITRE II, Etude des réactions polymère-silane en solution . .118

CHAPITRE III, La retention du PVC sur la surface du mica traité avec un silane 138

CHAPITRE IV, La cinétique d'adsorption des silanes AAPS et CVBS 165

DISCUSSION GENERALE 181

APPENDICES I et II 192

RESUME GENERAL

Les différents paramètres régissant la déposition des agents de pontage sur le mica et la nature de la liaison polymère-silane dans les composites mica-silane-polymère ont été étudiés dans ce travail.

En premier lieu, le mica utilisé a été caractérisé par tamisage. Le diamètre maximum moyen des feuillets de mica a été mesuré par microscopie optique et la surface moyenne par unité de poids a été déterminée par la méthode BET, utilisant l'argon comme gaz adsorbé. Une valeur de 0.612 $m^2 \cdot g^{-1}$ a été obtenue. L'épaisseur des feuillets a été mesurée par microscopie électronique à balayage. Une méthode a ensuite été mise au point pour déterminer les quantités de carbone présent sur le mica.

Quatre agents de pontage de nature chimique très différente ont été étudiés: un aminosilane cationique de type vinylbenzyle (CVBS), un aminosilane simple, le N-β-aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane (AAPS), un silane neutre, le γ-méthacryloxypropyltriméthoxy silane (γ-MPS) et finalement un titanate, l'isopropyltri- (dioctyl-pyrophosphato) titane (IDT). Les formules chimiques de ces composés sont données dans le texte, aux pages 53 et 80.

Adsorption des agents de pontage sur le mica

Une étude des quantités d'agents de pontage adsorbées sur la surface du mica en fonction du temps de traitement a été entreprise. L'utilisation de solutions très diluées a conduit à l'obtention d'une courbe de déposition par palier pour chacun des quatre agents de pontage. Les quantités retrouvées sur chaque palier étaient identiques. Ces résultats suggèrent que chacun des

paliers correspond à l'adsorption d'une monocouche de l'agent de pontage sur le mica.

A partir d'un calcul du nombre moyen de molécules adsorbées sur chaque palier et connaissant l'aire de surface par unité de poids du mica, l'aire de surface moyenne occupée par une molécule d'agent de pontage a été calculée. Les valeurs suivantes ont ainsi été obtenues: 0.24 nm^2 pour le γ-MPS, 0.33 nm^2 pour le CVBS, 0.38 nm^2 pour le AAPS et 1.43 nm^2 pour le IDT. Les faibles valeurs obtenues pour les trois silanes suggèrent une orientation des molécules suivant la normale à la surface du mica.

Pour le CVBS et le γ-MPS, l'interaction entre le silane et la surface du mica doit se faire par les groupements silanol vu la nature chimique de ces silanes. Par contre, le AAPS peut interagir avec la surface du mica soit par ses groupements silanol, soit par ses groupements ammonium.

Le fait de retrouver une quantité égale d'agent de couplage sur chaque palier indique que l'orientation des molécules sur les deuxième et troisième monocouches est similaire à celle observée sur la première monocouche. Finalement, l'aire de surface par molécule de IDT est nettement plus élevée que celle calculée pour les silanes, reflétant ainsi sa structure branchée.

Dans les quatre cas, l'observation d'un temps d'induction, avant l'apparition du second palier et des paliers subséquents, indique qu'une monocouche est complétée avant que la prochaine ne débute. Ces résultats sont compatibles avec un modèle où une étape de quasi-germination très lente est suivie d'une croissance rapide de la couche en question jusqu'à son achèvement.

Lors de la déposition des agents de pontage sur la surface du mica, aucun temps d'induction n'a été constaté avant la formation du premier plateau (Régime A) des aminosilanes (CVBS et AAPS) et du titanate (IDT), contrairement à ce qui a été observé pour les paliers subséquents (Régime B). Ce résultat peut s'expliquer de la façon suivante: le Régime A correspond à l'interaction de l'agent de pontage avec la surface du mica alors que le Régime B représente une interaction de l'agent de pontage avec lui-même. Il est bien connu que les agents de pontage ont une affinité plus grande pour une surface de silicate que pour eux-mêmes. Ces résultats ont été confirmés par des études de désorption. En effet, des échantillons de mica recouvert d'une, de deux et de trois monocouches de CVBS ont été soumis durant 2 h à l'action de l'eau bouillante et dans tous les cas, seule la première monocouche a été retenue sur la surface.

Pour le IDT et le γ-MPS, les temps d'induction précédant le deuxième palier ou les paliers supérieurs sont variables pour des expériences réalisées dans des conditions similaires, contrairement aux aminosilanes où ces plateaux se produisent toujours aux mêmes endroits. Ces résultats suggèrent qu'une étape de germination est requise avant l'adsorption d'une monocouche d'agent de pontage. Il est généralement admis que les vitesses de germination peuvent être modifiées, pour un même système, si des impuretés sont présentes, même en très faibles quantités.

Hydrolyse et condensation du γ-MPS en solution aqueuse

L'adsorption du γ-MPS sur la surface du mica dépend fortement du temps d'hydrolyse du silane contrairement aux résultats obtenus avec le

CVBS. Nous avons en effet constaté la présence d'un temps d'induction avant le début de l'adsorption du γ-MPS sur le mica et l'inhibition du dépôt du silane si le temps d'hydrolyse est trop long avant l'addition du mica.

Ces phénomènes sont certainement reliés au comportement de ce silane en solution aqueuse. A cet effet, une étude par RMN ^{1}H des vitesses d'hydrolyse et de condensation du γ-MPS a été réalisée. L'hydrolyse du silane procède par une cinétique d'ordre un alors que la condensation procède par une cinétique d'ordre deux. Ces deux processus sont catalysés en milieu acide. Les vitesses d'hydrolyse et de condensation du γ-MPS dépendent fortement du pH de la solution aqueuse, et la vitesse de condensation dépend en plus de la concentration initiale en silane.

D'une part, une faible vitesse d'hydrolyse du γ-MPS conduit à un temps d'induction (~3000 s) comparable au temps de demie-vie (3900 s) de l'espèce non-hydrolysée (expérience réalisée à pH = 5.5). Le silane ne se dépose sur la surface du mica que sous la forme d'un silanetriol (silane hydrolysé). Le temps d'induction observé, avant la déposition du γ-MPS, dépend donc de la vitesse d'hydrolyse du silane.

D'autre part, aucun dépôt de γ-MPS n'a été observé sur la surface du mica après un temps d'hydrolyse du silane de 5400 s; ce phénomène est certainement relié à la condensation de l'espèce silanetriol du γ-MPS en oligomères. Il est bien connu que ces produits de condensation sont peu efficaces comme agent de pontage.

L'analyse du processus de condensation du γ-MPS permet de constater un accroissement de la vitesse de condensation avec la concentration du

silane hydrolysé et du pH de la solution aqueuse. Ainsi, une grande dilution et un milieu acide (pH = 2.8) sont les conditions optimales pour éviter une polycondensation du γ-MPS.

Adsorption du CVBS sur le mica

Dans ce rapport, le CVBS a été davantage étudié que les autres agents de pontage. Il a été montré que, contrairement au γ-MPS, les quantités de CVBS adsorbées sur le mica ne varient pas si le temps d'hydrolyse passe de 35 à 4300 s. L'hydrolyse des aminosilanes est très rapide et l'espèce hydrolysée est stable en milieu aqueux. Une plus grande quantité de CVBS est déposée sur le mica en milieu acide et neutre qu'en milieu alcalin. La quantité de CVBS adsorbée dépend également de la concentration de la solution traitante de silane.

La cinétique de l'adsorption du CVBS en solution très diluée (0.025 g de silane/100 mL H_2O) donne lieu à un dépôt par palier, tel qu'indiqué dans les paragraphes précédents. A partir, cependant, d'une solution de 0.5 g de silane/100 mL d'eau, les paliers ne sont plus visibles. Deux explications peuvent être retenues: les temps d'induction sont devenus très courts ou, plus vraisemblablement, les couches subséquentes commencent à se former avant que la couche précédente ne soit terminée. Il faut ici noter que la cinétique d'adsorption de la première monocouche ne varie pas avec une augmentation de la concentration de la solution de silane traitante alors que la formation des autres couches en est fortement affectée.

Rétention du PS par un mica traité avec un aminosilane

Des études concernant les différents paramètres influençant la rétention du polychlorure de vinyle (PVC) et du polystyrène (PS) sur le mica traité avec un silane ont également été réalisées. La détermination des quantités de polymère retenu fortement sur la surface du mica traité, après une extraction prolongée des composites avec un solvant organique, est une mesure de l'efficacité du silane à retenir le polymère. La rétention peut se faire par liaison chimique (chimisorbstion) ou par un processus physique (physisorbstion). Cette mesure, même si elle n'est pas reliée directement aux propriétés mécaniques des composites étudiés, permet d'évaluer l'efficacité de l'adhésion agent de pontage-polymère et indique ainsi si le silane est compatible avec le polymère utilisé.

Dans un premier temps, des échantillons comportant une, deux et trois monocouches de CVBS ont été incorporés dans une matrice de PS, un polymère thermoplastique non-réactif. L'extraction du polymère par le benzène a permis l'analyse des quantités de PS retenues fortement sur la surface.

A température ambiante, la quantité de PS retenue sur le mica diminue avec le nombre de monocouches; pour trois monocouches de CVBS, aucun couplage PS-mica traité n'est observé. Le traitement de surface du mica par le silane provoque apparemment une surface de basse énergie, et ainsi, sans l'ajout d'une autre force motrice, le PS n'a pas tendance à réagir avec le mica traité.

Un traitement thermique est donc nécessaire et il s'est avéré qu'un traitement à 250^{o}C est beaucoup plus efficace que celui à 170^{o}C. La

rétention maximale du PS est presque toujours obtenue avec du mica sur lequel une monocouche de CVBS a été déposée. L'addition de peroxyde au composite permet aussi une amélioration des quantités retenues de polymère. Dans ce cas, l'effet du nombre de monocouches de silane adsorbées sur le mica et de l'accroissement de la température du traitement thermique disparaît.

Le traitement thermique et l'addition d'un peroxyde induisent, probablement, la formation de radicaux libres dans le milieu réactionnel. Ces radicaux libres peuvent initier les réactions suivantes: la réticulation de la phase silane, la copolymérisation du silane et du polymère et l'homopolymérisation du PS. Les deux premières réactions proviendraient des groupements vinyliques du CVBS qui peuvent former très facilement des radicaux libres.

Cependant, le mica traité avec une solution concentrée de AAPS retient davantage de PS que le mica traité dans les mêmes conditions avec le CVBS (le AAPS est identique au CVBS sauf qu'il ne contient pas le groupement vinylbenzyle). Cette observation indique que, même si les vitesses d'homopolymérisation et/ou de copolymérisation sont accrues par les groupements vinyle, le mécanisme de couplage PS-mica traité ne dépend pas uniquement de la présence de ces groupements.

Réactions PS-silane en solution

A ce point, nous avons conduit, en solution dans la décaline, des réactions entre le PS et les silanes (AAPS et CVBS), en absence de mica. Le PS recueilli de ces réactions a été analysé en spectroscopie infrarouge et de RMN ^{1}H pour déterminer, s'il y a lieu, la nature de la liaison chimique

entre le PS et le silane. Cette étude a démontré qu'aucune réaction chimique, à une température de 190°C, ne peut être détectée entre le PS et les aminosilanes (AAPS et CVBS) et entre le PS et le groupement organofonctionnel de ces silanes. Pour ces dernières réactions, des produits analogues aux silanes ont été utilisés. Ces composés ne possédaient pas de groupements alkoxysilane, mais seulement un groupement organofonctionnel comparable à celui du silane. La seule réaction observée lors de ces expériences a été la polycondensation des silanes à température élevée.

Des réactions de copolymérisation du CVBS avec le PS et d'homopolymérisation du PS ne peuvent donc pas être détectées par les méthodes spectroscopiques utilisées. Ce résultat indique que, si de telles réactions chimiques ont effectivement lieu, le nombre de ces réactions est très faible. Le mécanisme de couplage entre le PS et le silane doit donc être interprété sans faire appel à la présence de liens chimiques entre ces deux espèces.

Nous avons également observé que le mica traité avec une solution concentrée de CVBS retient davantage le PS que le mica traité en solution dilué, même si les quantités de silane adsorbées sur la surface sont identiques dans les deux cas. A partir d'une solution concentrée de silane, la deuxième monocouche peut commencer à se déposer avant que la première ne soit complétée. Ainsi, l'arrangement des molécules sur la surface du mica est moins ordonné que dans le cas d'une déposition à partir d'une solution traitante diluée de silane. La pénétration du polymère dans la phase silane peut être un facteur important dans le processus d'adhésion entre le polymère et le silane.

Rétention du PVC sur un mica traité

Le mécanisme d'adhésion entre un aminosilane et le PVC, un polymère thermoplastique réactif, a été étudié. En spectroscopie infrarouge, nous avons mis en évidence l'existence d'une réaction chimique entre le PVC et le groupement organofonctionnel du AAPS. En effet, le PVC, recueilli à la suite d'une réaction effectuée en solution dans le tétrahydrofuranne, avec un composé analogue au AAPS, présente les vibrations caractéristiques de fonctionnalités aminées. Ce résultat indique qu'il y a liaison chimique entre les deux espèces.

Des études ont ensuite été réalisées avec du mica traité avec différents silanes et le PVC pour vérifier, comme dans le cas du PS, l'effet de différents facteurs pouvant influencer la rétention du PVC sur la surface du mica. Le premier facteur étudié a été la nature du silane déposé sur le mica. Par ordre décroissant, selon leur capacité à retenir le PVC, nous retrouvons: le mica 60 PO (un mica traité commercialement par la compagnie Marietta), les micas traités avec le AAPS, le mercaptopropyltriméthoxy silane et le CVBS. Dans tous les cas, les quantités retenues de PVC sont beaucoup plus importantes que dans le cas du PS.

Deuxièmement, l'effet, sur la rétention du PVC, du nombre de monocouches de CVBS adsorbées sur la surface du mica a été vérifié. Les quantités retenues de PVC par un mica recouvert de deux monocouches sont beaucoup plus importantes que pour les micas recouverts de une et trois monocouches de silane. De plus les traitements thermiques, très efficaces pour augmenter les quantités de PVC retenues avec le mica recouvert de une et trois monocouches, sont sans effet sur le mica recouvert de deux monocouches. Le

comportement général de ce dernier ressemble beaucoup à celui du mica non-traité. Ces résultats suggèrent un arrangement tête-à-tête des molécules de CVBS suivant la normale à la surface du mica et par conséquent, des surfaces de même nature sont observées à toutes les deux monocouches.

Un traitement thermique des composites PVC-mica a permis de constater que, habituellement, les micas traités avec les silanes pouvant réagir chimiquement avec le PVC sont ceux où l'efficacité de ce traitement est maximum, i.e. le mica 60 PO et le mica traité avec le AAPS. Contrairement au PS, une augmentation de la concentration des solutions traitantes de CVBS et de AAPS ne permet pas une rétention plus élevée de polymère, indiquant bien la différence entre les deux processus d'adhésion.

GENERAL SUMMARY

Different parameters governing the deposition of coupling agents on mica and the nature of the polymer-silane bond in mica-silane-polymer composites were investigated.

Initially, the mica flakes used in this study were characterized by sieving. The average maximum diameter of the flakes was measured by light microscopy and their average surface per unit weight was determined by the BET method using argon as the adsorbate. A value of 0.612 m^2 per gram was obtained. The thickness of the flakes was measured by scanning electron microscopy. A method was also developped to determine the amount of carbon present on the mica.

Four coupling agents differing considerably in chemical nature were used in this study:

1- a cationic vinyl benzyl silane (CVBS),

2- a simple amino silane, N-β-aminoethylaminopropyltrimethoxy silane (AAPS),

3- a neutral silane, γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ-MPS), and lastly

4- a titanate, isopropyl-tri-(dioctylpyrophosphato) titane (IDT).

The chemical formulae of these substances are given in the report on pages 53 and 80.

Adsorption of coupling agents on mica

A study was undertaken to determine the quantity of coupling agents adsorbed on the mica surface with treatment time. The use of very dilute

solutions gave step like curves and the quantity of coupling agent deposited on each layer was the same. This quantity however varied for each coupling agent studied. These results suggest that each step corresponds to the adsorption of a monolayer of coupling agent onto the mica surface.

From a calculation of the average number of molecules adsorbed in each monolayer and from a knowledge of the surface area available per unit weight of mica, the average area occupied by each molecule of coupling agent was calculated. The following values were obtained:

1- 0.24 nm^2 for γ-MPS,

2- 0.33 nm^2 for CVBS,

3- 0.38 nm^2 for AAPS, and

4- 1.43 nm^2 for IDT.

The low values obtained with the three silanes suggest that these are most likely oriented normal to the mica surface.

In the case of CVBS and γ-MPS, the interaction between the silane and the mica surface must take place via the silanol groups in view of the chemical nature of these silanes. In the case of AAPS, interaction with the mica surface can take place via the silanol groups or the ammonium groups.

The fact that equal quantitites of coupling agent were found on each monolayer indicates that the orientation of the molecules on the second and third monolayers are similar to that observed for the first monolayer. Finally, the surface area per molecule for IDT is much higher than that calculated for the silanes, a reflection of its branched structure.

In the four cases studied, the observation of an induction period preceeding the appearance of the second and subsequent monolayers, indicates that a monolayer is always completed before the next layer begins to form. These results are compatible with a model whereby a slow "quasi-nucleation" step is followed by a rapid growth of a given layer until its completion.

During the deposition of coupling agent onto the mica surface, no induction period was observed prior to the formation of the first monolayer (Regime A) of the aminosilanes (CVBS and AAPS) and the titanate (IDT) contrary to what was observed for the subsequent layers (Regime B). This result can be explained in the following manner:

- Regime A corresponds to the interaction of the coupling agent with the mica surface while
- Regime B represents an interaction of the coupling agent with itself.

It is well known that coupling agents have a greater affinity for silicate surfaces than for their own. These results have been confirmed by desorption experiments. Indeed, samples of mica covered with one, two and three monolayers of CVBS were subjected to the action of boiling water during two hours. In all cases, only the initial monolayer was retained on the mica surface.

For IDT and γ-MPS, the induction periods preceeding the deposition of the second or additional layers were variable for experiments carried out under similar conditions, contrary to the case of the aminosilanes where the plateaux (or layers) were produced always at the same instant. These results suggest that a period of nucleation is required before the adsorption of a

monolayer of coupling agent. It is generally admitted that the rates of nucleation can be modified for a given system if impurities are present even in very small amounts.

Hydrolysis and condensation of γ-MPS in aqueous solutions

The adsorption of γ-MPS onto the mica surface depends strongly on the silane hydrolysis time contrary to the results obtained with CVBS. An induction period prior to the adsorption of γ-MPS onto the mica surface and the inhibition of silane deposition if the hydrolysis time is too long before the mica is added, were indeed observed.

These phenomena are certainly related to the behavior of this silane in solution. With the object of clarifying this point, a ^1H NMR study of the rates of hydrolysis and condensation of γ-MPS was carried out. The hydrolysis of silane proceeds by first order kinetics while the condensation proceeds by second order kinetics. These processes are catalyzed in acid media. The rates of hydrolysis and condensation of γ-MPS depend in an important fashion on the pH of the aqueous solution and the rate of condensation depends also on the initial silane concentration.

On the one hand, a low rate of hydrolysis of γ-MPS leads to an induction period comparable (~ 3000 sec) to the half-life (3900 sec) of the non-hydrolysed species (experiment carried out at a pH of 5.5). The silane is deposited onto the mica surface only in the form of a silanetriol (hydrolyzed silane). The observed induction period preceeding the deposition of γ-MPS depends therefore on the rate of hydrolysis of the silane.

On the other hand, no deposition of γ-MPS onto the mica surface was observed after a silane hydrolysis time of 5400 sec.

This phenomenon is certainly related to the condensation of the γ-MPS silanetriol species into oligomers. It is well known that these condensation products are little if any efficient as coupling agents.

An analysis of the γ-MPS condensation process leads to the conclusion that an increase in the rate of condensation will take place when the concentration of hydrolyzed silane is increased and also when the pH of the aqueous solution is increased. Thus, high dilution and acid conditions (pH=2.8) are optimal conditions to avoid the polycondensation of γ-MPS.

Adsorption of CVBS on mica

In the present report, CVBS has been studied to a greater extent than any of the other coupling agents. It has been shown that, contrarily to γ-MPS, the quantities of CVBS adsorbed onto mica do not change even if the hydrolysis time is varied from 35 to 4300 s. The hydrolysis of aminosilanes is very rapid and the hydrolyzed species is stable in an aqueous medium. A greater quantity of CVBS is deposited onto the mica in acid and neutral media than in an alcaline one. The quantity of CVBS adsorbed depends also on the concentration of the silane solution.

The kinetics of the adsorption of CVBS on mica in very dilute solutions (0.025 g of silane/100 ml of H_2O) leads to its deposition in a stepwise fashion as was mentionned in the preceeding paragraphs. With a solution containing 0.5 g of silane per 100 ml of H_2O, however, the steps in the kinetic curve are no longer visible. Two explanations are offered:

a- the induction periods are very short or, and more likely,

b- the subsequent layers begin to form before the previous layer has been completed.

It must be kept in mind, however, that the kinetics of the adsorption of the first monolayer of CVBS do not change when the concentration of the silane treating solution is increased whereas the deposition of subsequent layers is greatly affected by such concentration changes.

Retention of polystyrene by mica treated with an aminosilane

A study dealing with the parameters that influence the retention of polyvinyl chloride (PVC) and polystyrene (PS) on mica treated with a silane coupling agent was carried out. A quantitative analysis of the polymer strongly retained on the surface of a treated mica, after a prolonged extraction of the mica-silane-polymer composite with an organic solvent, is a measure of the efficiency with which silane is capable of retaining polymer. The retention can take place by chemical bonding (chemisorbtion) or by a physical process (physisorbtion). This measure, though not directly related to the mechanical properties of the composite studied, allows an evaluation to be made of the adhesion efficiency of the polymer-coupling agent system and also indicates if the silane is compatible with the polymer used.

Initially, samples of mica containing one, two and three monolayers of CVBS were incorporated into a non-reactive thermoplastic PS matrix. Subsequent extraction of the polymer from the matrix with benzene enabled the quantities of PS strongly retained on the mica surface to be calculated.

At ambient temperature, the quantity of PS retained on treated mica decreases with increasing number of monolayers. With three monolayers of CVBS, no mica-PS coupling is observed. The treatment of mica surfaces by silanes apparently generates a low energy surface and thus without the addition of some other driving force, PS has no tendency to react with the treated mica.

A thermal treatment was required and proved to be more efficient at 250°C than at 170°C. Maximum retention of PS is nearly always obtained with mica having a single monolayer of CVBS. The addition of a peroxide to the composite likewise results in an improvement in the quantities of polymer retained on the mica. In this case, the effect of the number of monolayers of silane adsorbed on the mica and the effect of increasing the treatment temperature disappear.

The thermal treatment and the addition of a peroxide generate free radicals in the composite milieu. These radicals can bring about the initiation of the following reactions:

a- crosslinking in the silane phase,

b- copolymerization of polymer with silane, and

c- homopolymerization of PS.

The first two reactions result from the presence of vinyl groups in CVBS which can easily form free radicals.

Mica treated with a concentrated solution of AAPS retains a larger quantity of PS than does mica treated under the same conditions with CVBS (AAPS is identical to CVBS with the exception that it contains no vinylbenzyl group). This observation indicates that even if the rates of homopolymerization and/or copolymerization are enhanced by vinyl groups, the coupling mechanism involved in the treated mica-PS system does not depend solely on the presence of these groups.

PS-silane reactions in solution

At this point, reactions between PS and the silanes (AAPS and CVBS) were carried out in decaline in the absence of mica. The PS recovered from

these reactions was analyzed by infrared spectroscopy and by ^1H NMR to determine, where possible, the nature of the chemical bond between PS and the silane. This study has shown that at 190°C no chemical reaction takes place between PS and the aminosilanes (AAPS and CVBS) nor between PS and the organofunctional groups found in these silanes. To carry out the latter verifications, reactants analogous to silanes were used. These did not contain alkoxysilane groups but only the organofunctional groups comparable to those present in the silane. The only reaction observed during these tests was the polycondensation of the silanes at elevated temperatures.

Copolymerization reactions of CVBS with PS and its homopolymerization cannot be detected by the spectroscopic methods used. This result indicates that, if such chemical reactions do indeed take place, the number of molecules taking part in them is certainly very low. The coupling mechanism between PS and the silanes must therefore be interpreted without invoking the presence of chemical bonds between the two species.

It was also noted that mica treated with a concentrated CVBS solution retained more PS than mica treated with a dilute solution and this even if the quantities of silane adsorbed on the surface are identical in each case. From a concentrated silane solution, the second monolayer undoubtedly begins to deposit before the first has had time to be completed. Thus, the molecular arrangement on the mica surface is less ordered than in the case where the silane coupling agent is deposited from dilute treating solutions. The penetration of polymer into the silane phase may be an important factor in the adhesion process between the polymer and the silane.

Retention of PVC on treated mica

The mechanism of adhesion between an aminosilane and PVC, a reactive thermoplastic polymer, was investigated. By infrared spectroscopy, it was possible to show that a chemical reaction takes place between PVC and the organofunctional group in AAPS. Indeed, PVC recovered following a reaction carried out in tetrahydrofuran with a compound analogous to AAPS showed vibrations characteristic of amine functional groups. This result indicates that a chemical reaction exists between the two species (PVC and the analogous compound).

Experiments were then carried out using mica samples that had been treated with different silanes and PVC to verify, as in the case of PS, the effect of different factors capable of influencing the retention of PVC on the mica surface. The first factor studied was the nature of the silane deposited on the mica. In decreasing order of capacity to retain PVC, the mica samples fall into the following order:

a- 60 PO mica (a mica commercially treated by the Marietta company),

b- mica treated with AAPS,

c- mica treated with mercaptopropyltrimethoxy silane, and

d- mica treated with CVBS.

In all cases, the quantity of PVC retained was much greater than in the case of PS.

Secondly, the effect, on the retention of PVC, of the number of monolayers of CVBS deposited on the mica surface was verified. The quantity of PVC retained by mica flakes covered with two monolayers was much greater than that retained by flakes covered with one or three monolayers of silane.

Furthermore, thermal treatments which proved very effective in increasing the quantities of PVC adsorbed onto mica with one and three silane monolayers, were without effect when mica with two monolayers was involved. The general behavior of the latter mica resembles very much the behavior of non treated mica. These results suggest that the CVBS molecules are arranged in a head to head manner, all normal to the mica surface and as a consequence, surfaces of a similar nature occur at every second monolayer.

It has also been shown that micas which have been treated with silanes capable of reacting chemically with PVC are usually those where the efficiency of a thermal treatment is a maximum, i.e. with the 60 PO mica and micas treated with AAPS. Contrary to what had been observed with PS, an increase in the concentration of the CVBS and AAPS treating solutions does not result in an increase in the quantity of polymer retained, a strong indication of the difference which exists between the two adhesion processes.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Dans les composites, des agents de couplage sont souvent utilisés pour améliorer l'adhésion entre le polymère et l'adjuvant inorganique. L'utilisation de tels agents de couplage en augmente les propriétés mécaniques à l'état sec; mais des améliorations encore plus importantes sont obtenues à l'état humide.

Les agents de couplage les plus courants sont les silanes. En solution aqueuse, le silane est hydrolysé pour donner le silanetriol. Quand ce silanetriol est mis en contact avec la surface d'un silicate hydraté, il est généralement admis qu'un lien covalent se forme par une réaction de condensation. Plueddemann (1) a suggéré l'existence d'un équilibre dynamique à la surface de l'adjuvant alors que les liens silane-adjuvant se forment et se déforment continuellement.

La plupart des études reliées à la rétention d'agents de couplage sur des adjuvants inorganiques ont été faites avec des silanes et des fibres de verre (2). L'adsorption des silanes et leur efficacité dépendent de nombreux paramètres comme le pH, la concentration de la solution de silane, le temps d'hydrolyse, leur stabilité en solution, et l'orientation du silane par rapport à la surface inorganique. Or, la plupart des articles de la littérature rapportent les changements observés dans les propriétés mécaniques du composite après avoir modifié un des paramètres mentionnés ci-dessus. Il n'y a qu'un nombre très restreint d'études qui portent sur ces effets, directement à l'interface, et ces dernières sont toutes récentes et utilisent pour ce faire la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (3).

Un certain nombre de théories ont déjà été proposées pour expliquer le mécanisme d'adhésion de thermoplastiques non réactifs à des adjuvants inorganiques traités avec un silane (2). Ces théories sont celles des forces de Van der Waals, de la liaison hydrogène, de l'énergie de surface, de la diffusion des deux phases, et celle du transfert des charges. Aucune de ces théories ne donne une explication satisfaisante de l'interaction entre le silane et le polymère.

Récemment Plueddemann et Stark (4) ont proposé la formation d'un réseau interpénétré pour expliquer l'adhésion silane/adjuvant. Ils ont suggéré que le thermoplastique est soluble dans la phase siloxane aux hautes températures. En refroidissant, sa solubilité est diminuée mais les deux phases ne se séparent pas complètement à cause de l'enchevêtrement des chaînes. La validité de cette théorie n'a pas encore été confirmée. Par contre, le mécanisme d'adhésion entre les polymères thermodurcissables ou thermoplastiques réactifs et les silanes est bien connu: si le groupe organofonctionnel du silane est choisi adéquatement, il réagit chimiquement et forme des liens covalents avec le polymère (2).

Dans ce travail, l'adjuvant inorganique utilisé est le mica. Le Professeur Woodhams de l'Université de Toronto a montré que le mica peut être utilisé comme agent de renforcement lorsqu'il est bien délaminé et orienté dans une matrice polymère (5,6). Parce qu'il est moins cher, le mica a la possibilité de remplacer la fibre de verre dans de nombreuses applications.

Le but de ce travail est d'étudier les principaux facteurs qui contrôlent les interactions mica/agent de couplage/polymère dans un composite.

Premièrement, les interactions adjuvant/agent de couplage ont été étudiées et une méthode quantitative a été développée pour mesurer directement la quantité d'agent de couplage adsorbée sur la surface inorganique sous diverses conditions. Deuxièmement, le polystyrène et le polychlorure de vinyle ont été ajoutés à ce système et leur rétention sur le mica traité a été analysée en fonction de nombreux paramètres.

Ce rapport comporte deux parties principales. La première est divisée en trois chapitres et la deuxième en quatre. Ces deux parties sont suivies d'une discussion générale et de deux appendices, et précédées de la présente introduction et de résumés en français et en anglais.

Dans la première partie, les Chapitres 1 et 2 traitent de l'interaction des agents de couplage avec la surface du mica. Le Chapitre 1, en particulier, porte sur la caractérisation du mica utilisé, la méthode d'analyse de l'agent de couplage sur la surface inorganique et les facteurs qui contrôlent l'adsorption d'un silane cationique de type vinylbenzyle (CVBS) sur le mica.

Dans le Chapitre 2, on trouve des informations additionnelles sur le CVBS et des renseignements sur les interactions de deux autres agents de couplage avec le mica: le γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ-MPS) et l'isopropyltri-(dioctylpyrophosphato) titane (IDT).

Le Chapitre 3 renferme les résultats d'une étude sur la quantité retenue de polystyrène sur la surface du mica en fonction de certains paramètres comme le nombre de couches de silane, la présence de peroxydes et le traitement thermique. L'importance des groupements fonctionnels sur le silane et sa concentration en solution sont aussi considérées.

Dans la seconde partie, le Chapitre 1 présente une étude sur le comportement du γ-MPS en solution aqueuse visant à expliquer sa stabilité, restreinte par rapport à celle du CVBS. Ce chapitre contient des mesures de l'effet du pH et de la concentration initiale du silane sur ses vitesses d'hydrolyse et de condensation.

Le Chapitre 2 traite des interactions entre un polymère, soit le polystyrène ou le polychlorure de vinyle, et un silane. Des réactions en solution sont effectuées en absence de mica. Le premier but de cette étude est de déterminer, s'il y a lieu, la nature de la liaison chimique entre le polystyrène et les silanes (i.e. le CVBS et le N-β-aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane (AAPS)). Le polystyrène et les polysiloxanes recueillis de ces réactions sont analysés par spectroscopie infrarouge et RMN ^1H. Des produits analogues aux silanes mais ne possédant que le groupement organofonctionnel de ces silanes sont utilisés avec le polystyrène pour vérifier la réactivité de ces groupements avec le polymère en absence des fonctionnalités silanol. Dans un deuxième temps, l'étude des liaisons chimiques existant entre le polychlorure de vinyle (PVC) et les groupements aminé d'un aminosilane retient notre attention.

Le Chapitre 3 de cette deuxième partie rapporte l'influence de différents paramètres pouvant modifier les quantités retenues de PVC sur la surface du mica traité avec un silane. L'effet du nombre de monocouches de CVBS recouvrant le mica, d'un traitement thermique, de la nature du silane adsorbé et de la concentration de la solution traitante de silane est alors considéré. De plus, nous rapportons une analyse sur l'effet d'une exposition à l'humidité de ces composites et sur les quantités de silane adsorbées sur le mica en fonction de la concentration de la solution traitante de silane.

Le Chapitre 4 est une étude de la cinétique d'adsorption du AAPS sur la surface du mica. Il renferme aussi des tentatives dans le but de déposer une quatrième monocouche de CVBS sur le mica. Pour ce faire, le pH, la concentration et le temps de traitement de la solution traitante sont successivement modifiés.

Le lecteur doit noter que les Chapitres 1, 2 et 3 de la première partie de ce rapport ont été écrits sous forme de publication. Le Chapitre 1 est déjà publié dans le périodique Journal of Applied Polymer Science, 28, 1235 (1983). Le Chapitre 2 sera publié dans le périodique Polymer Composites à la fin de 1983. Le Chapitre 3 a déjà été accepté pour publication dans le périodique Journal of Applied Polymer Science et paraîtra en 1984. Les Chapitres 1, 2 et 3 de la deuxième partie de ce rapport seront incessamment soumis pour publication.

1) E.P. Plueddemann, Proc. 25th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/ Composites Div., SPI, Section 13-D (1970).

2) E.P. Plueddemann, Silane Coupling Agents, Plenum Press, New York (1982).

3) H. Ishida et J.L. Koenig, J. Colloid Interface Sci., 64, 565 (1978).

4) E.P. Plueddemann et G.L. Stark, Proc. 35th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composite Institute, SPI, Section 20-B (1980).

5) J. Lusis, R.T. Woodhams et M. Xanthos, Polym. Eng. Sci., 13, 139 (1973).

6) H.S. Katz et J.V. Milewski, Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Reinhold, Toronto (1978), Ch. 20.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I, The Interaction of a Cationic Silane Coupling Agent with Mica . . . . . p. 9-31

CHAPITRE II, The Formation of Coupling Agent Monolayers on the Surface of Mica . . . . . p. 32-59

CHAPITRE III, The Coupling of Polystyrene to a Silane Surface Treated Mica . . . . . p. 60-86

PARTIE I

THE INTERACTION OF A CATIONIC SILANE COUPLING AGENT WITH MICA

La partie I de ce travail a été préparée en vue d'une publication qui paraîtra bientôt dans le périodique Journal of Applied Polymer Science et elle devra être lue dans cette perspective.

INTRODUCTION

In composite materials, coupling agents are often used in order to improve adhesion between the polymer binder and the inorganic substrate. The use of such agents generally results in an improvement in properties in the dry state. However, the most pronounced effects are found in property retention noted after exposure to moisture.

Most of the previous work involving the study of coupling agents on inorganic surfaces has been conducted with silanes on glass (1). Silanes are the most widely used coupling agents and glass the most common reinforcement material. It is generally held that a covalent bond is formed between the hydrolyzed silane and the glass surface (2,3,4), although in the past other theories have been proposed considering hydrogen bonding (5) or Van der Waals forces (6) as the main interaction. Plueddemann (7) has suggested a dynamic equilibrium process which envisages the continual breaking and reforming of bonds at the silane/mineral interface in the presence of water. This model has been supported by Raman spectroscopy (8). Such a process allows for stress relaxation at the interface without disrupting the overall bond between the polymer and the inorganic substrate. A model incorporating stress relaxation is necessary since the composite material is subject to considerable shrinkage stresses when cooled from high temperature due to the different coefficients of expansion of the polymer and inorganic material.

Silane molecules form multilayer films on glass fibres (9). The interactions of the molecules, in this multilayer phase, with the mineral substrate are dependent on their distance from the surface (10,11). The orientation of the silane molecules within a particular layer is critical to their performance as a coupling aid. The preferred orientation is considered to be with the organic functionality of the silane molecules extending away from the surface (12).

Several studies have been carried out on the orientation of silanes on inorganic surfaces. Hydrolyzed γ-aminopropyltriethoxy silane applied from an aqueous solution at neutral pH has been suggested to interact with the glass surface through the amino groups in addition to the silanol groups. Under these conditions, it has therefore a tendency to lie parallel to the surface (13). Methacryl functional silane has been shown by Fourier transform infrared spectroscopy to be oriented in a head to head position (9). Lee (14) indicated, by contact angle measurements, that reactive functional groups of organosilanes are generally positioned horizontally on the glass surface. Bascom (15) studied polysiloxane films containing chlorocarbon or fluorocarbon groups on stainless steel and glass. The films behaved, with respect to contact angle measurements, like well-oriented monolayers with the silane chains extending away from the surface.

It is evident that the nature of the silane interphase in a polymer composite is complex; such factors as the orientation of the silane molecules and their distance from the mineral surface are important considerations.

In this work it will be shown that the adsorption of individual monolayers of silane on mica (a silicate material like glass) may be detected and controlled. This allows the possibility of examining the adsorption phenomenon directly at or very close to the mineral surface.

For this study, a cationic vinyl benzyl silane (CVBS) was chosen since it is a widely used general purpose silane "compatible" with most thermoplastics. Mica was selected since it has been shown to be capable of imparting high degrees of reinforcement to polymeric systems (16,17,18) and has significant potential due especially to its low cost and high Young's modulus. Studies have shown that coupling agents added to mica improve the properties of the composite (19,20). It is evident that an understanding of the interaction of coupling agents with mica will be required in the development of this rapidly emerging material.

The purpose of this study is to examine the importance of basic parameters (pH, initial silane concentration and the time of treatment) affecting the adsorption of a cationic vinyl benzyl silane onto mica. Results were obtained which give an indication of the orientation of the silane molecule.

EXPERIMENTAL

Mica

The mica used was of the Phlogopite variety supplied by Marietta Resources International Limited (trade name Suzorite mica). The flakes obtained from Marietta had been delaminated by fluid energy to yield a

relatively high aspect ratio (diameter/thickness) material. In these experiments the 60 HK mica was used, a designation whereby the value 60 corresponds to the average mesh size of the flakes and HK refers to its classification as being highly delaminated.

The mica itself is amber brown in colour with well defined cleavage planes. A scanning electron micrograph (SEM) of a typical flake is shown in Figure 1b. The mica was characterized for screen size distribution, diameter, thickness and surface area. The sieving was carried out using the Tyler Canadian Standard Sieve Series. The average maximum diameter was obtained by light microscopy using a calibrated eyepiece and 50 measured diameters were used in calculating the average. The average surface area of the flakes was measured by the BET method using argon gas as the adsorbate.

A technique was developed to measure the thickness of the flakes by SEM. A flake, which was in an upright position, was located on the grid. This was then oriented appropriately and adjusted until the upper face of the mica flake was no longer apparent. In this way reproducible values of the thickness could be obtained. A sequence of enlargements illustrating this process is shown in Figure 1. Twenty measured thickness values were used in calculating the average. The data for the characterization of the mica sample are compiled in Table I.

Silane Coupling Agent

A cationic vinyl benzyl silane (CVBS) was obtained from Dow Corning Inc. (tradename Z-6032). Its molecular formula is $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2NH$-$CH_2CH_2NHCH_2(C_6H_4)CH=CH_2 \cdot HCl$ and it is designated as N-β-(N-vinyl benzyl

amino) ethyl-γ-aminopropyl trimethoxy silane monohydrogen chloride.

In a typical experiment the silane was hydrolyzed for about 15 minutes in twice distilled water whose pH had been adjusted to the required value with acetic acid or sodium hydroxide. Time zero was taken in all experiments as the moment when mica flakes were added to the hydrolyzed silane. The suspension was continuously agitated and aliquots were taken by syringe at appropriate intervals. The water of these aliquots was removed by aspiration on a buchner filter. The sample was washed with twice distilled water and dried briefly at approximately 140°C to complete the condensation process.

In all experiments the initial concentration of the silane in solution was calculated as the weight percent of silane on mica.

Silane Analysis

The amount of CVBS adsorbed onto the mica was measured by carbon analysis. The instrument used was the F and M model 185 Carbon Hydrogen Nitrogen Analyzer (CHN). The sample was completely burnt and the gases of combustion separated on a gas chromatographic column. Quantitative analysis of these gases were obtained by a thermal conductivity detector.

RESULTS

Table II shows typical data obtained from carbon analysis. By relating the height of the carbon peak on the CHN chromatogram to a calibration curve, a value is obtained for the percent carbon of a particular sample. From blank tests, a small quantity of carbon was

found to be present in the mica before treatment. This quantity was subtracted from the total measured percent carbon and the resulting value could therefore be related directly to the increase in carbon content due to the silane treatment. The quantity of silane was obtained by multiplying the corrected value for the carbon content by the ratio of the molecular weight of the hydrolyzed silane to the weight of carbon per mole of silane. The average error encountered was $\pm$ 0.8×10^{-4} g silane/g mica.

Effect of pH

The effect of pH on the silane treatment is shown in Figure 2 where the quantity of silane adsorbed per gram of mica is plotted versus the solution pH. The mica samples were treated with a 0.5% silane solution (g silane/g mica) for 45 minutes. The results indicate that CVBS can adsorb onto mica over a large pH range with the most efficient treatment occurring in neutral and acidic media and relatively poor treatment occurring at a pH of 11.6. Plueddemann has recently indicated that CVBS applied well from water to glass fibre over a wide range of pH values (21).

Effect of Concentration

The effect of initial silane concentration is shown in Figure 3. These experiments were carried out at a pH of 5.5 with a treatment time of 45 minutes. Concentrations were calculated as a weight percent of silane on mica. The amount of silane adsorbed onto mica increases with the initial concentration of silane in the treating solution. The dependence decreases at higher concentrations.

Effect of Time of Treatment

In Figure 4 results are given showing the effect of time of treatment on the adsorption of CVBS onto mica at a pH of 3.2. The concentration of CVBS used was 0.5%. The data illustrate that silane is adsorbed in a step wise fashion yielding three distinct plateaus. It should also be noted that there is no induction period at low values of time; silane adsorption onto mica starts immediately from time zero.

The most widely used pH range for the surface treatment of inorganic materials with silane/water solutions is 3 to 6. A comparable time dependent experiment was therefore carried out at a pH of 5.5 and the results are shown in Figure 5. A similar step like curve was obtained with the plateaus occurring at the same values as when the pH was 3.2. Before reaching the second plateaus, both Figures 4 and 5 show similar behavior; however, the induction period preceding the rise to the third plateau is longer at a pH of 5.5.

The plateau values from Figures 4 and 5 are plotted in Figure 6. It can be seen that the quantity of silane adsorbed is equal for each of the observed steps.

DISCUSSION

The observed dependence of silane adsorption on the time of treatment is of significant interest. It was observed that the silane molecules were adsorbed onto the mica flakes in a step like fashion with each step equivalent with respect to the quantity of silane adsorbed.

From Figure 6 the average number of molecules adsorbed at each plateau was calculated. Using these data and the measured surface area of the mica flakes (Table I), the area per molecule per plateau was calculated as 0.33 nm^2. The regularity of the amount adsorbed per step and the area occupied per molecule strongly suggest that each plateau observed in the time dependence curves corresponds to the adsorption of a monolayer of silane on the flake surface.

The area occupied per molecule (0.33 nm^2) is relatively small. The small surface area occupied indicates that, outside of the silanol groups, CVBS tends not to interact with the mica surface and that it is in fact, oriented normal to the surface. Figure 7 shows other systems which are considered as classical examples of molecules oriented normal to a surface. It can be seen that the area occupied by CVBS is comparable to these examples. The large surface area occupied by a branched molecule is also shown for comparison purposes. The equal quantity of silane adsorbed per step (Figure 6) indicates that the 2nd and 3rd monolayers are oriented in a similar fashion to the first monolayer.

The fact that there is no induction period at low values of time differentiates the adsorption process in the region up to the first plateau (Regime A, Figure 4) from the rest of the curve (Regime B). This observation is also consistent with a monolayer adsorption phenomena. Regime A represents the very favorable and rapid interaction of silane

with the mica surface while Regime B represents the onset of multilayer adsorption of silane onto silane. It is well known that a CVBS molecule has a greater affinity for a silicate surface than for itself (23).

The appearance of plateau regions in Regime B indicate that a particular monolayer of CVBS is completed much more rapidly than the initiation of the next adsorbed layer. Such a process is illustrated schematically in Figure 8 where propagation in direction "a" is much faster than that in direction "b". An analogy to this process is found in polymer crystallization phenomena known as Regime I crystallization; once a surface nucleation act has been accomplished on the crystal surface, a particular growth strip or layer is quickly completed before a new nucleation act occurs (24). It may be that the highly oriented nature of CVBS on mica allow the multilayer adsorption phenomena shown in Regime B to be compared with crystal growth behavior. The data obtained appear to be consistent with a model incorporating a slow quasi-nucleation step, which results in the plateaus shown in Figures 4 and 5. This is followed by rapid growth until the particular silane monolayer is completed.

What are the technical implications of this study? This paper has indicated the role of critical parameters on the treatment of mica with a cationic vinyl benzyl silane and introduced a precise and rapid method of analyzing that treatment. As well, the results indicate that the adsorption of individual monolayers of silane onto mica

can be controlled right down to the first layer. This latter point may be of commercial interest especially if only the first layer is required for property improvement.

CONCLUSIONS

The adsorption of CVBS onto mica is sensitive to pH , concentration of treating solution and time of treatment. Furthermore, it is suggested that CVBS on mica is a highly ordered and closely packed multilayer phase with silane molecules oriented normal to the mica surface. The multilayer adsorption of silane onto silane can be compared in some respects to polymer crystal growth.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financed by the Industrial Materials Research Institute of the National Research Council of Canada.

The authors express appreciation to G. O'lah and O. Desbiens (Département de phytologie, Université Laval) for the use of, and assistance with, the electron microscope.

References

1. R.B. Seymour, Additives for Plastics, Vol. 1, Academic Press, 1978, ch.6.
2. J. Bjorketen and L.L. Yaeger, Mod. Plast., 29, 124 (1952).
3. R.L. Kaas and J.L. Kardos, Polym. Eng. Sci., 11, 11 (1971).
4. H. Ishida and J.L. Koenig, J. Colloid Interface Sci., 64 (3), 555 (1978).
5. J.G. Vail, Soluble Silicates, Vol. 1, Reinhold, 1952, page 171.
6. W.A. Zisman, Proc. 19th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 21-B (1964).

7. E.P. Plueddemann, Proc. 25th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/ Composites Div., SPI Section 13-D (1970).

8. J.L. Koenig and P.T.K. Shih, J. Colloid Interface Sci., 36, 247 (1971).

9. Ishida, H. and J.L. Koenig, J. Colloid Interface Sci., 64 (3), 565 (1978).

10. M.E. Schrader, F. Lerner and F. D'Oria, Mod. Plastics, 45 (1), 195 (1967).

11. A.T. Dibenedetto and D.A. Scola, J. Colloid Interface Sci., 64 (3), 480 (1978).

12. Dow Corning Corporation, Silane Coupling Agents, Technical Brochure (1981).

13. C.P. Chiang, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (1981).

14. L.H. Lee, J. Colloid Interface Sci., 27, 751 (1968).

15. W.D. Bascom, J. Colloid Interface Sci., 27, 789 (1968).

16. R.T. Woodhams, Polymeric High Performance Composites, Canadian Patent 893163 (1972).

17. J. Lusis, R.T. Woodhams and M. Xanthos, Polym. Eng. Sci., 13 (2) 139 (1973).

18. M. Xanthos, G.C. Hawley and J. Antonacci, Proc. 33rd Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 2-D (1978).

19. M.S. Boaira and C.E. Chaffey, Polym. Eng. Sci., 17 (10), 715 (1977).

20. H.S. Katz and J.V. Milewski, Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Reinhold, Toronto, 1978, Ch. 20.

21. E.P. Plueddemann and G.L. Stark, Mod. Plast., 54 (9), 102 (1977).

22. H.E. Ries, Sci. Am., 244 (3), 152 (1961).

23. E.P. Plueddemann, Proc. 27th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/ Composites Div., SPI, Section 11-B (1972).

24. N.B. Hannay, Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 3, Plenum, New York, 1976, pages 555-557.

TABLE I

Characterization of Mica 60 HK (Suzorite Mica)

SCREEN ANALYSIS					Flake Diameter (μm)	Flake Thickness (μm)	Surface Area $m^2 g^{-1}$
+35	-35+48	-48+65	-65+100	-100			
nil	19%	33%	30%	18%	394	12.5	0.612

TABLE II

Typical Data Obtained from Carbon Analysis

Time of Silane Treatment (s)	CHN Sample Weight (mg)	Peak Height (cm)	%C	Corrected % Carbon	g silane adsorbed/g mica x 10^3
0			0.043	0.000	0.0
205	8.39	6.1	0.076	0.033	0.7
585	8.24	7.4	0.096	0.053	1.1
3885	9.87	9.7	0.110	0.066	1.3
9185	10.20	18.3	0.210	0.160	3.3
11,110	7.57	14.3	0.220	0.170	3.4

CAPTIONS

Figures

Fig. 1. Sequence of enlargements of a particular mica flake in order to obtain a position appropriate for measuring its thickness.

Fig. 2. Effect of pH on the adsorption of CVBS onto mica. The initial quantity of silane in the treating solution was 0.5% (g silane/g mica), or 0.025% (g silane/gH_2O).

Fig. 3. Effect of the initial silane solution concentration on the adsorption of CVBS onto mica. A concentration value of 1.0% in terms of g silane/g mica as shown in this figure, corresponds to a value of 0.050% in terms of g silane/gH_2O.

Fig 4. Effect of the time of treatment on the adsorption of CVBS onto mica at pH 3.2. The initial quantity of silane in the treating solution was 0.5% (g silane/g mica), or 0.025% (g silane/gH_2O).

Fig. 5. Effect of the time of treatment on the adsorption of CVBS onto mica at pH 5.5. The initial quantity of silane in the treating solution was 0.5% (g silane/g mica), or 0.025% (g silane/gH_2O).

Fig. 6. Correlation of successive plateaus with the quantity of CVBS adsorbed:

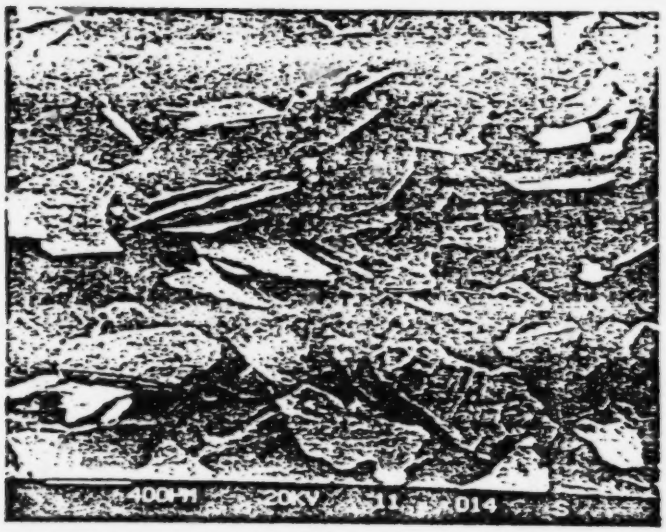
- ▮ plateau values obtained from Fig. 4,
- ● plateau values obtained from Fig. 5.

Fig. 7. Comparison of the area occupied by a CVBS molecule with classical examples (22) of molecules oriented normal to a surface.

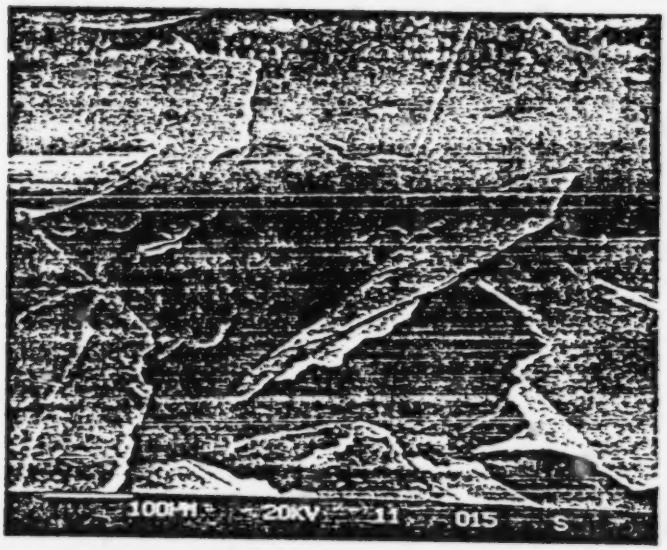
Fig. 8. Schematic illustrating that particular monolayers of CVBS on mica are completed before the next layer is started. Each rectangle represents a molecule of CVBS. Growth in direction "a" is much faster than that in direction "b".

FIGURE 1

a)



b)



c)

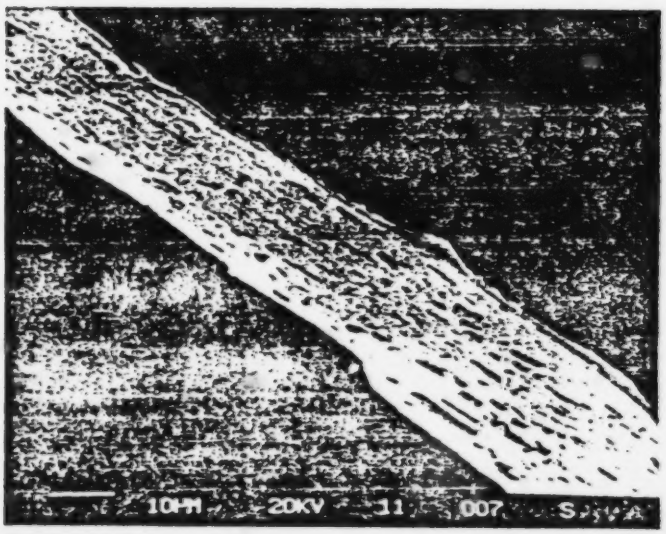
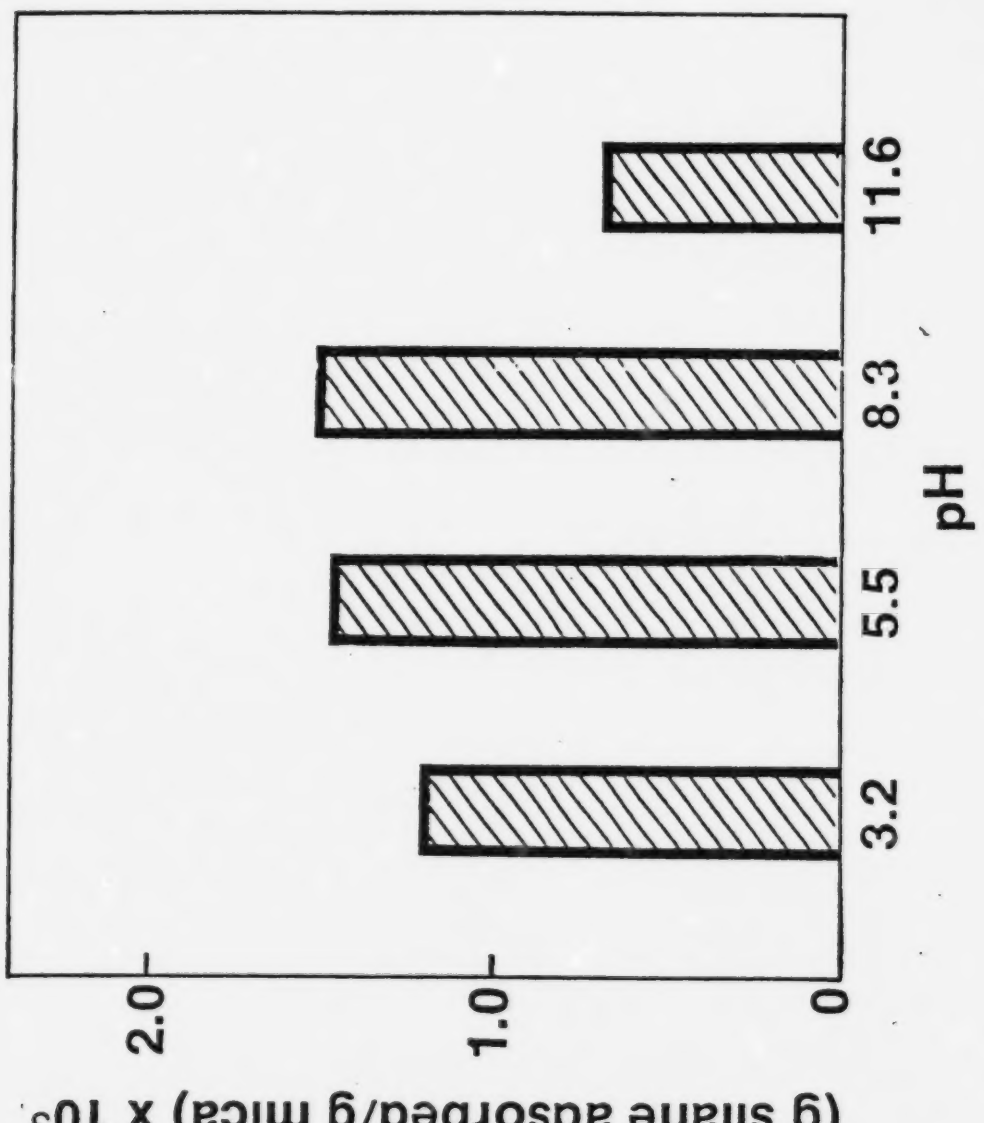


FIGURE 1



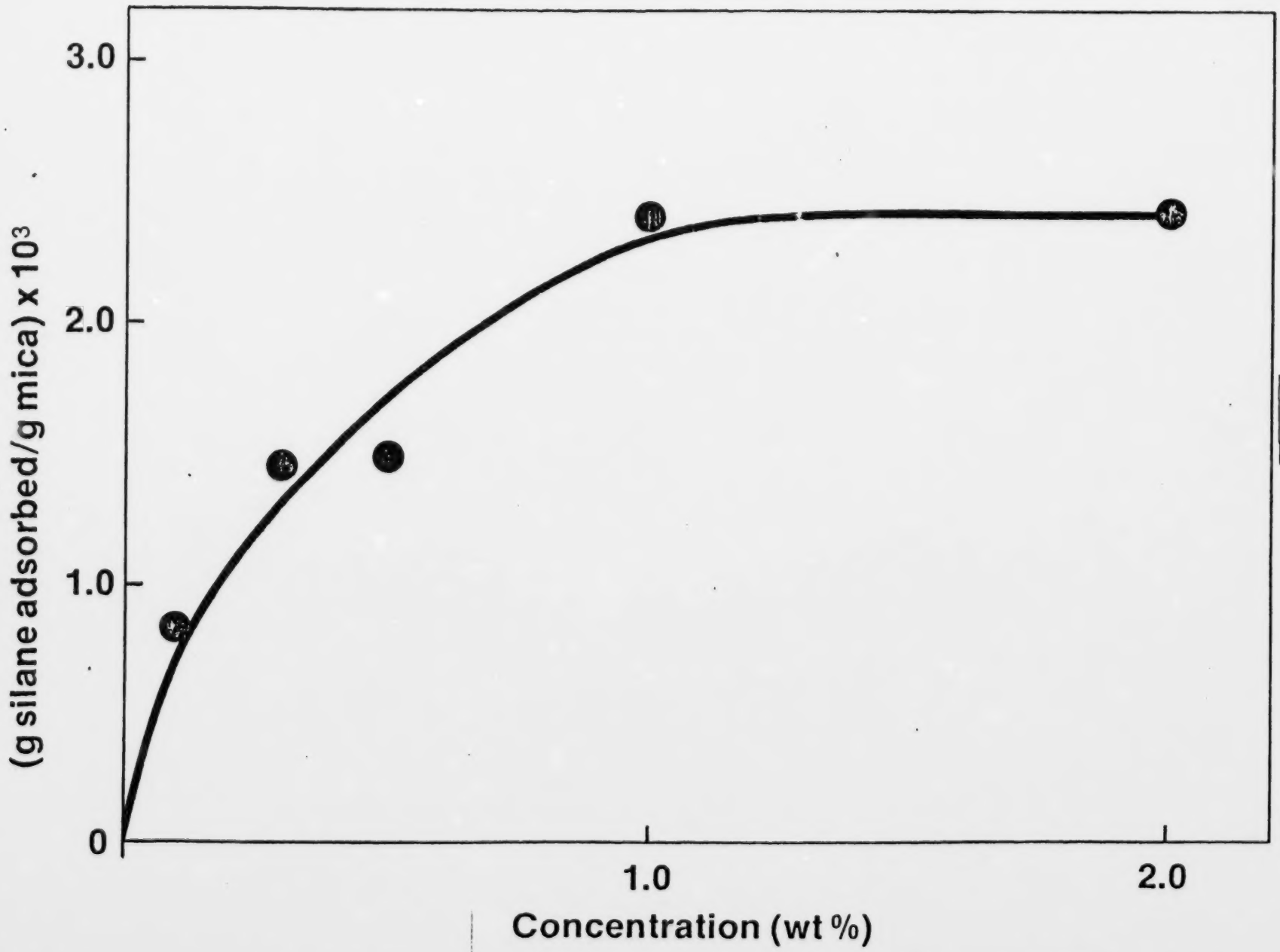

3.0
2.0
1.0
0
(g silane adsorbed/g mica) x 10³
1.0
2.0
Concentration (wt %)

FIGURE 3

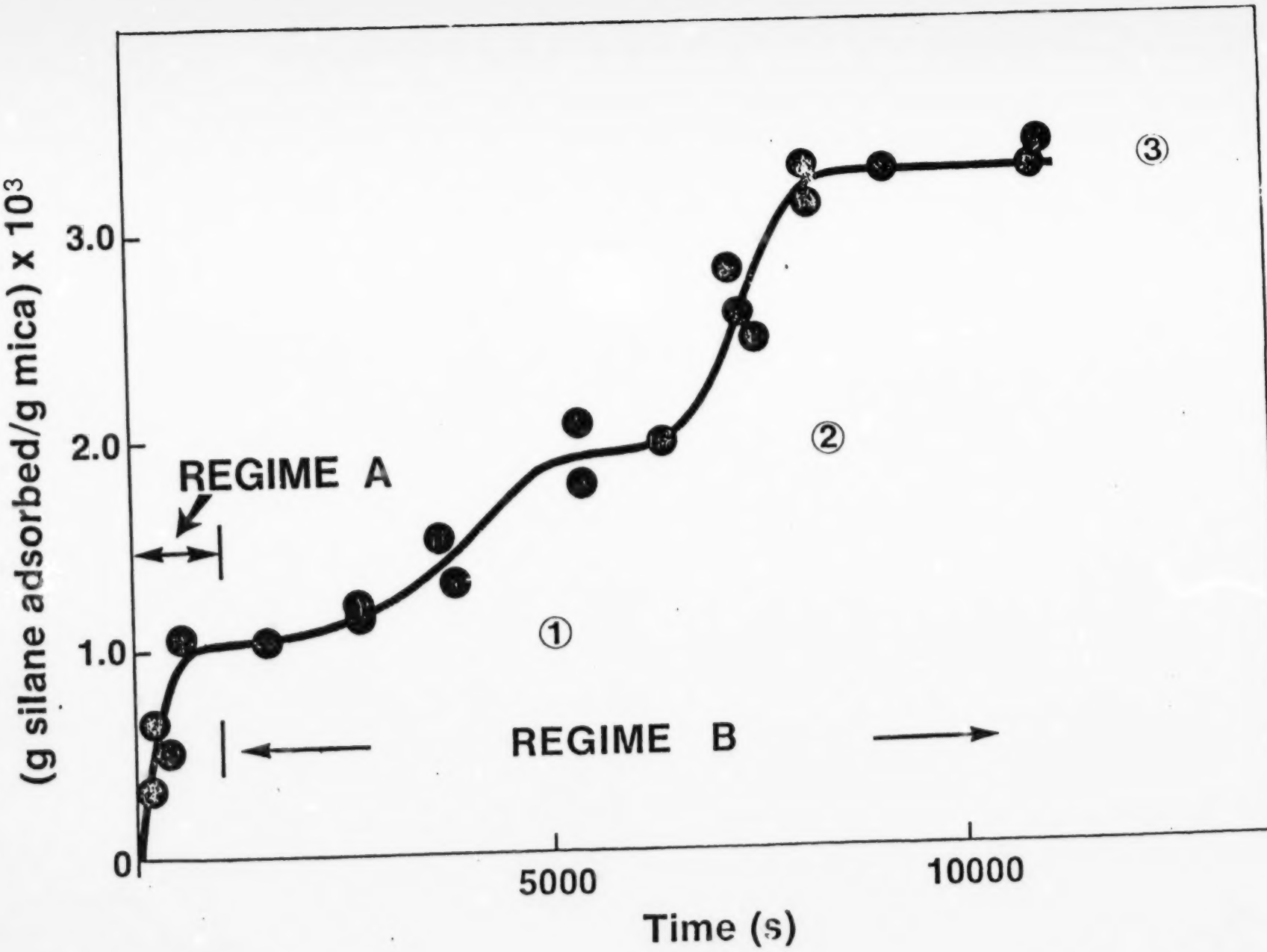

(g silane adsorbed/g mica) x 10^3
3.0
2.0
1.0
0
REGIME A
REGIME B
①
②
③
5000
10000
Time (s)

FIGURE 4

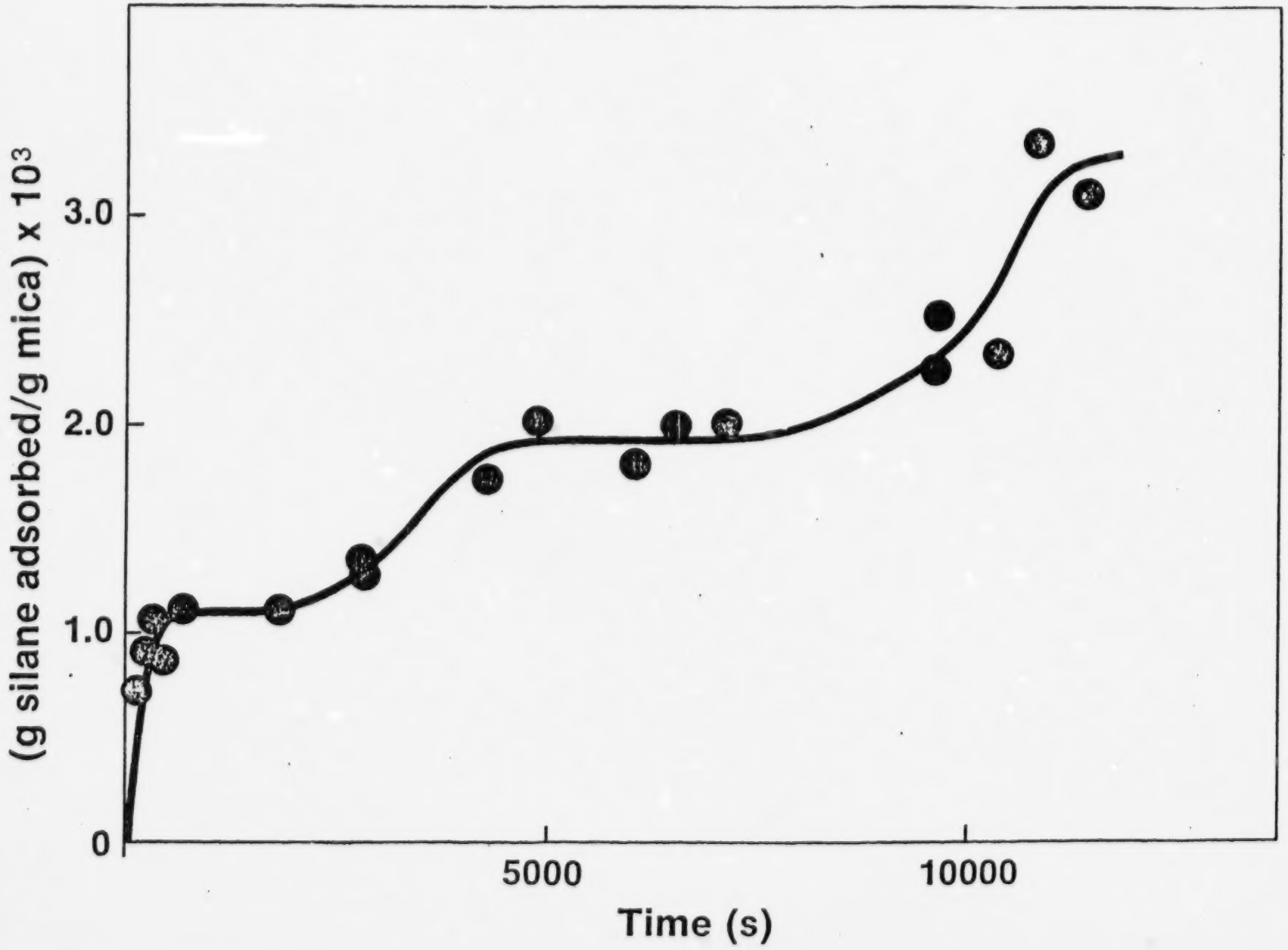


FIGURE 5

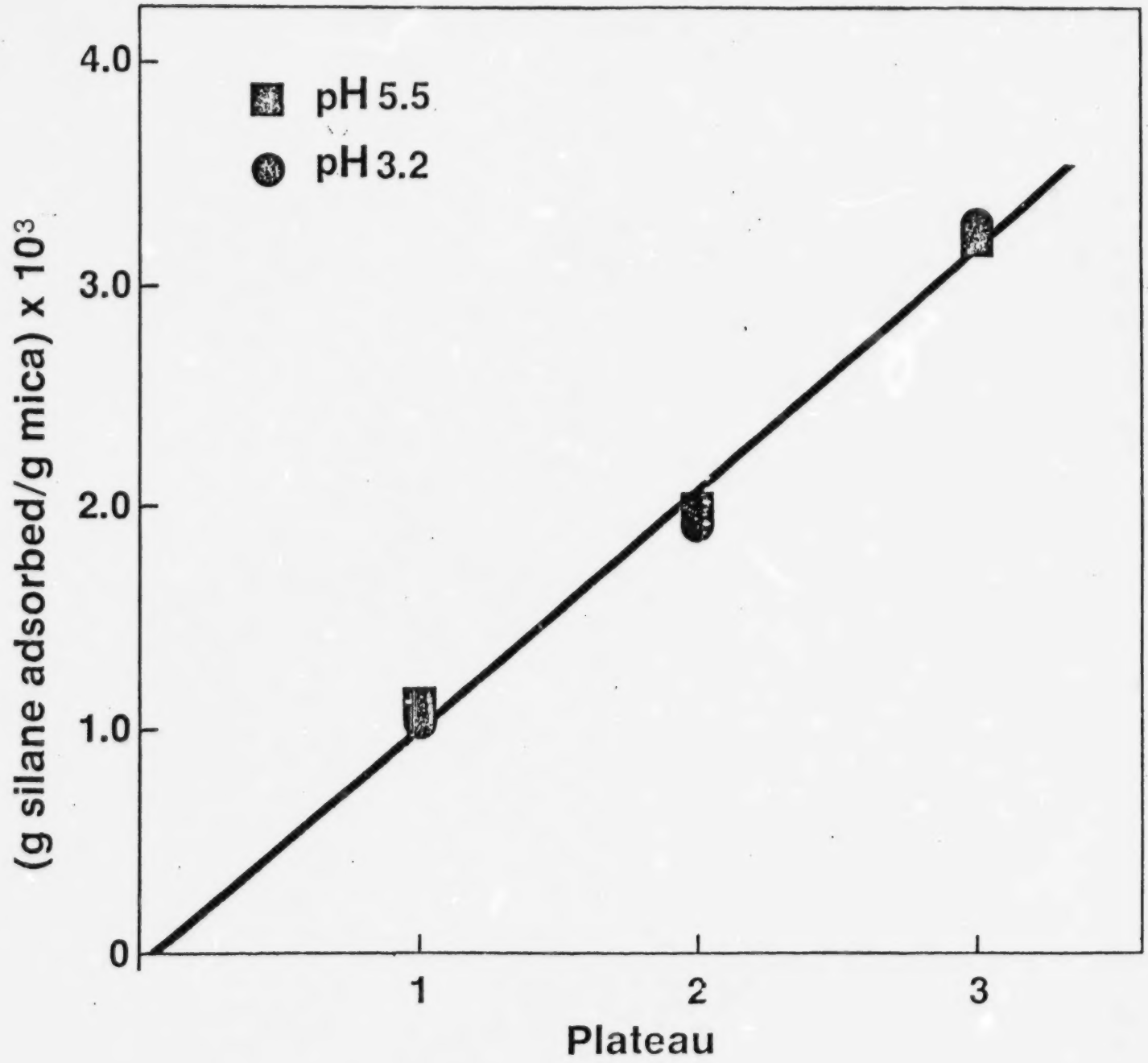

pH 5.5
pH 3.2
(g silane adsorbed/g mica) x 10^3
4.0
3.0
2.0
1.0
0
1
2
3
Plateau

FIGURE 6

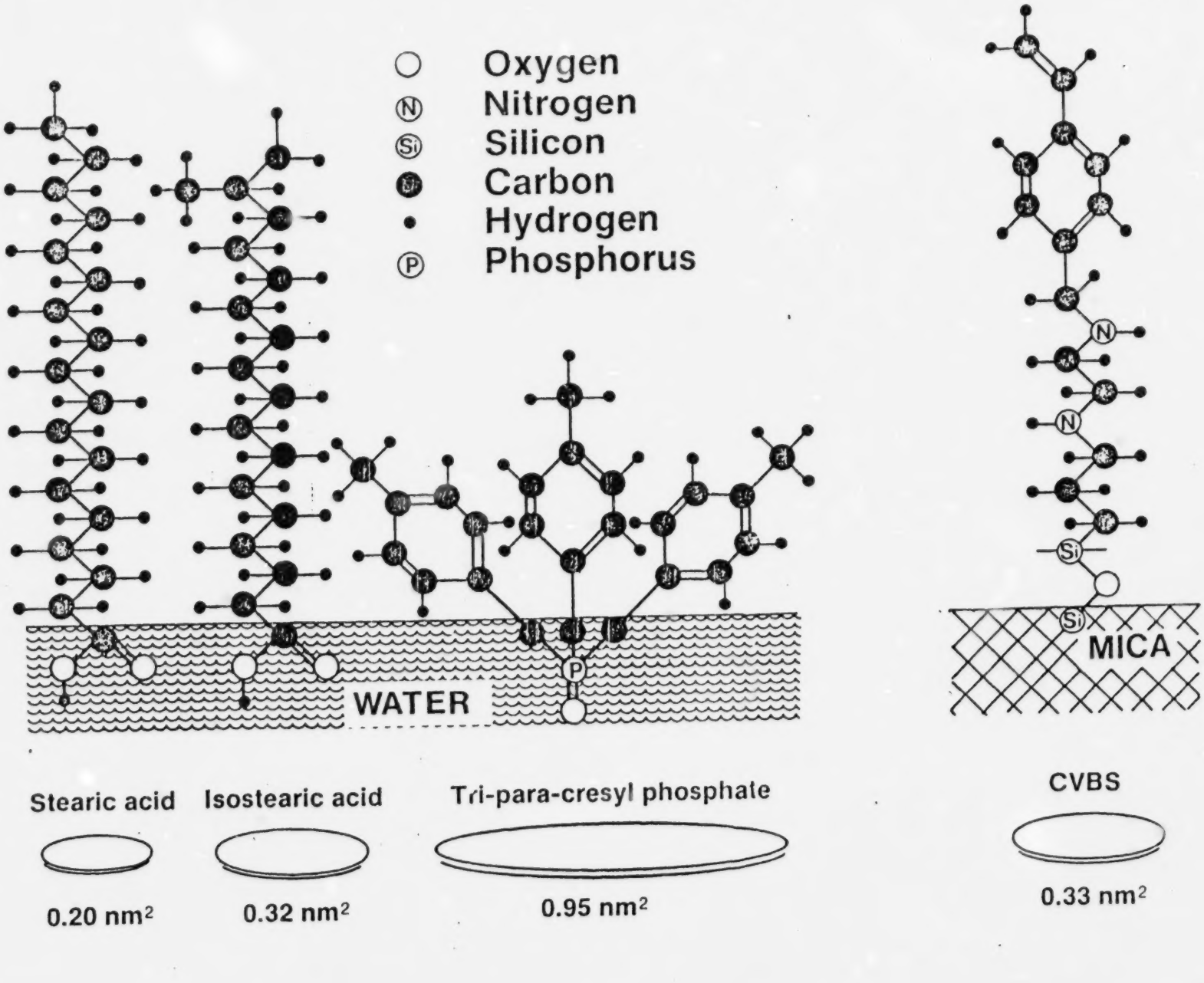
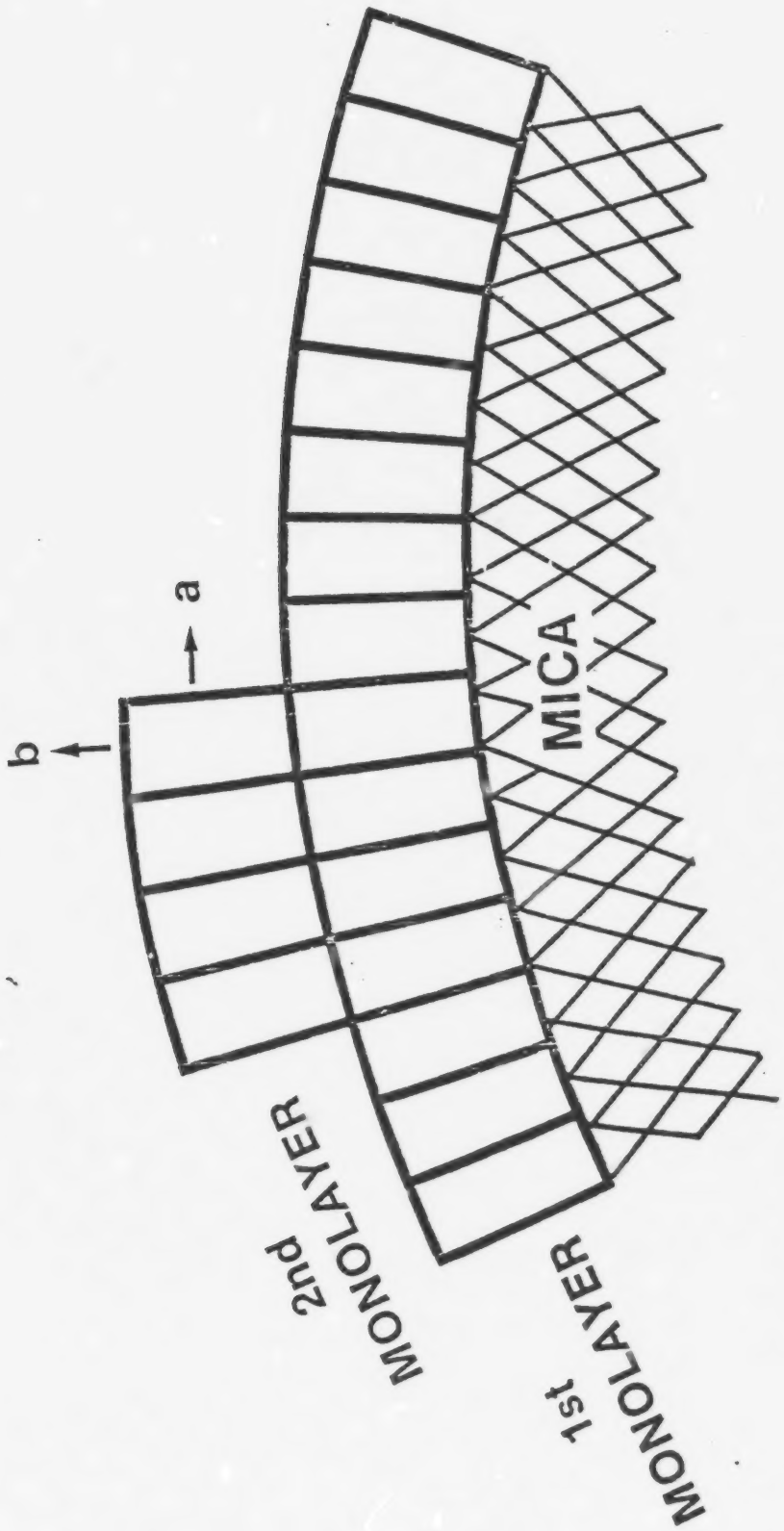

Oxygen
Nitrogen
Silicon
Carbon
Hydrogen
Phosphorus
WATER
MICA
Stearic acid
Isostearic acid
Tri-para-cresyl phosphate
CVBS
0.20 nm²
0.32 nm²
0.95 nm²
0.33 nm²

FIGURE 7

FIGURE 8



PARTIE II

THE FORMATION OF COUPLING AGENT MONOLAYERS ON THE SURFACE OF MICA

La partie II de ce travail a été préparée en vue d'une publication qui paraîtra bientôt dans le périodique Polymer Engineering and Science et elle devra être lue dans cette perspective.

INTRODUCTION

The use of mica in polymer composites has received considerable attention (1-3). When suitably delaminated and oriented within a polymer matrix, it is capable of imparting a high degree of reinforcement (4,5). The Young's modulus of mica is twice that of glass fibres; the theoretical capacity of mica for reinforcement is thus more than evident. Mica is also advantageous in that it may be used at high loadings. It is relatively inexpensive and quite abundant.

Coupling agents are known to improve the properties of polymer composites especially in the wet state (6). The most commonly used ones are silanes. It is widely acknowledged that hydrolyzed silanes form covalent bonds with inorganic surfaces (see Figure 1). Their effectiveness in mica-polymer composites has been shown by several authors. Boaira and Chaffey (7) found that a cationic vinylbenzyl silane and a dimethylaminoethyl methacrylate each improved the flexural properties of mica - reinforced polypropylene. Okuno and Woodhams (8) have shown that the addition of a cationic vinylbenzyl silane improved the tensile strength of mica filled polypropylene, but had little effect on the flexural modulus.

In an earlier publication (9), aspects of the adsorption of a cationic vinylbenzyl silane (CVBS) were reported. The results showed that its adsorption from aqueous solutions was dependent, in the lower concentration range, on the silane concentration. Adsorption was found to take place over a wide range of pH with the best treatment occuring at the lower pH values and the poorest at the higher pH values. The time dependence

of the adsorption process followed a step-like curve where each step was equivalent with respect to the quantity of silane adsorbed. The regularity of the amount adsorbed per step and the calculated surface area occupied per molecule indicated that each step corresponds to a monolayer coverage. The magnitude of the surface area occupied per molecule was in the range expected for molecules oriented normal to the surface. The CVBS interphase on mica was therefore found to be a highly-oriented, closely-packed multilayer phase with the molecules oriented normal to the surface. The presence of steps, or plateaus, was taken as an indication that a particular monolayer was always completed before the next one was started and that there was a finite time required under the conditions used, to initiate the adsorption of a given monolayer. This latter result was found to be analogous to a nucleation process which once initiated, proceeded rapidly to the completion of the monolayer.

In this paper, additional data are presented for the adsorption of CVBS on mica as are data for two additional coupling agents: γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ-MPS) and isopropyl-tri-(dioctylpyrophosphato) titanate (IDT). γ-MPS is a widely used organofunctional silane which has been shown to be effective in bonding thermoplastics to particulate mineral fillers as well as to glass fibres (10,11). Titanates have been shown to be capable of acting as coupling agents in polymer composites (12,13) and allow high filler loadings in thermoplastics without adversely effecting the melt flow behaviour.

The purpose of this paper is to compare three coupling agents with respect to their interaction with a mica surface.

EXPERIMENTAL

Mica

The mica used was of the Phlogopite variety supplied by Marietta Resources International Limited (trade name Suzorite mica). In these experiments, the 60 HK mica type was used, a designation whereby the value 60 corresponds to the average mesh size of the flakes and HK refers to its classification as being highly delaminated. Data for the characterization of this mica are presented elsewhere (9).

Coupling agents

Three coupling agents were examined in this study: a cationic vinylbenzyl silane, a methacrylate functional silane and a titanate.

The cationic vinylbenzyl silane (CVBS) was obtained from Dow Corning Inc. (trade name Z-6032). Its molecular formula, shown in Figure 2, is designated as N-β-(N-vinylbenzylamino) ethyl-γ-aminopropyltrimethoxy silane monohydrogen chloride (14).

The methacrylate functional silane (γ-MPS) was obtained from the Union Carbide Corp. (trade name A-174). Its molecular formula, shown in Figure 2, is designated as γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane (15).

The titanate used (IDT) was obtained from Kenrich Petrochemicals Inc. (trade name KR-38S) and its molecular formula, likewise given in Figure 2, is designated as isopropyl-tri-(dioctylpyrophosphato) titanate (16).

Method of Application and Analysis

All of the mica treatment experiments involved a solution method: the silane experiments were carried out in aqueous solutions where the pH was adjusted with acetic acid, and the titanate treatments, in toluene. The silanes were hydrolyzed to silanols prior to the addition of mica and unless otherwise indicated the hydrolysis time was limited to 900 s at the end of which, the mica was immediately added to the solution. This point was considered as time zero for the adsorption of coupling agent onto the mica. The suspension was continuously agitated and samples were removed at appropriate intervals to be filtered and washed on a Büchner filter. All of the experiments were carried out at a temperature of $23 \pm 1^{o}C$.

The washed mica samples were later analyzed on a Carbon Hydrogen Nitrogen analyzer (CHN) and the increase in carbon content due to the coupling agent treatment was determined. This enabled the calculation of the weight of silane adsorbed per unit weight of mica. Further details on the method are given elsewhere (9).

RESULTS

CVBS

In Figure 3 are shown results for the time dependence of CVBS adsorption onto mica at a pH of 3.2. This figure shows that the silane is adsorbed in discrete steps and that the process starts immediately from time zero. The correlation of the number of steps, or plateaus, with the quantity of CVBS adsorbed is given in Figure 4. A similar step-like behaviour and correlation of plateaus were observed at a pH of 5.5 and are reported elsewhere (9). A comparison of the adsorption kinetics of CVBS onto mica from more highly concentrated silane solutions at pH 5.5 is shown in Figure 5. It is seen

that the effect of concentration becomes important only after 500 s of treatment.

The time allowed for the hydrolysis of CVBS was varied to determine the importance of this parameter. Subsequently, the adsorption of this silane onto the mica, after 2700 s of treatment, was determined. The results obtained are shown in Table 1 for hydrolysis times varying from 35 s to 5400 s. It is observed that the amount of CVBS adsorbed remained relatively independent of the hydrolysis time.

IDT

Figure 6 shows the results of the effect of time of treatment on the adsorption of IDT onto mica. These data indicate similarities in the uptake of this molecule with that of CVBS. Titanate adsorption starts immediately from time zero and follows a step-like dependence with time. It is interesting to note that the two curves shown in Figure 6 (each run under the same operating conditions) superimpose up to the region of the first plateau. After this point, curve 2 reaches the second plateau more rapidly than curve 1. The ultimate value obtained for the second plateau by curve 2 is essentially the same as that obtained by curve 1. The correlation of the number of plateaus with the quantity of titanate adsorbed is given in Figure 4.

γ-MPS

The time of treatment dependence of γ-MPS onto mica was studied at pH's of 3.5 and 5.5 since these values cover the range most widely used for silane treatment. At the onset of the experiments, it was recognized that the adsorption process for γ-MPS is very sensitive to the time allowed for the hydrolysis process. The results given in Figures 7 and 8 therefore cover various hydrolysis times at pH's of 3.5 and 5.5.

The curves in Figure 7, obtained with 300 and 1500 s hydrolysis times, tend towards plateau values and the latter shows the now well-recognized

multiple-step behaviour. Both curves in Figure 7b, obtained under identical operating conditions superimpose up to the first plateau region. However, as for the titanate, the approach to the second plateau takes place much later for curve 1. Both curves ultimately attain the same plateau value expressed in terms of the amount of silane adsorbed.

The adsorption of γ-MPS does not begin immediately at time zero. Rather, it is preceeded by an induction period which is essentially the same for both 300 and 1500 s hydrolysis times (shown in Figure 7a, b) if one includes the time for hydrolysis along with the time of treatment. When hydrolysis times were increased to 5400 s no adsorption of γ-MPS onto the mica was observed to take place.

The behaviour of γ-MPS at a pH of 3.5 is similar to that observed at a pH of 5.5 (see Figure 8). The correlation linking the number of plateaus to the quantity of γ-MPS adsorbed is given in Figure 4.

DISCUSSION

Figure 6 illustrates that titanate molecules have a strong affinity for the mica surface since adsorption from a toluene solution starts immediately at time zero. Figure 4 shows that there is an equal quantity of IDT adsorbed at each plateau which indicates that, as with CVBS, each plateau corresponds to a monolayer coverage of titanate on mica.

The fact that no induction period occurs in the time zero region in Figure 6 differentiates this region from the rest of the curve. The immediate

adsorption of IDT onto mica near time zero is an indication of the rapid and highly favoured interactions of this coupling agent with the mica surface. The rest of the curve in Figure 6 represents the multilayer adsorption region of titanate, where interactions are much less favoured. The time required to initiate adsorption is therefore longer. The results illustrate the well-known principle that coupling agent molecules have a stronger affinity for a silicate surface than for themselves. Similar behaviour in this respect was noted for CVBS and the two corresponding regions are indicated as Regime A and Regime B in Figure 3.

The average area occupied by a titanate molecule on mica was calculated from the number of molecules adsorbed per plateau and the surface area of the mica flake, 0.612 m^2g^{-1} (9). The calculated area, 1.43 nm^2 per molecule, is large compared to that for CVBS (Table 2) and is a reflection of the highly branched nature of IDT.

Figure 6 illustrates that the rise to the second or third plateau for IDT may occur at different times for experiments run under identical conditions. Such results would not be unexpected if a nucleation-like mechanism was necessary in order to initiate adsorption of a particular layer. Nucleation rates have been known to vary widely for the same system. They may be dramatically affected by the presence of minute impurities.

Figures 7 and 8 show that the adsorption versus time curve for γ-MPS exhibits a behaviour similar in many respects to that of CVBS and of IDT. Plateau behaviour is observed with multiple plateaus evident for the 1500 s hydrolysis, pH 5.5 experiment. There is also an equal quantity of γ-MPS adsorbed per step as shown in Figure 4. It is interesting to note that

γ-MPS exhibits an analogous behaviour to that of IDT when considering the difference in induction times preceding the rise to the second plateau as shown in Figure 7b.

The average area occupied by a molecule of γ-MPS was calculated to be 0.24 nm^2 (Table 2). Stearic acid and iso-stearic acid on water, which are considered as classical examples of molecules oriented normal to a surface, occupy 0.20 nm^2 and 0.32 nm^2 respectively (17). The small area occupied by γ-MPS indicates therefore that, as for CVBS, the γ-MPS molecules are closely packed and oriented normal to the mica surface. This conclusion is supported by recent evidence from other studies. Ishida and Koenig have suggested that γ-MPS forms a structurally regular multilayer phase on E-glass fibre (18). These data were based on an observation by Fourier transform infrared spectroscopy of a high degree of cross-linking between the adsorbed silanes. These authors again emphasized the likelihood of molecular organization by showing that a crystalline layer of phenylsilanetriol formed when it was adsorbed onto glass fibres (19). The dense nature of the polysiloxane interphase near the surface of glass fibers has been observed by Dibenidetto and Scola using ion-scattering spectroscopy (20).

It has been proposed that the structural regularity of a silane interphase is dependent on the concentration of silanetriol in solution and on the roughness of the inorganic surface (19). Solutions containing a high concentration of silanetriol can produce aggregates which may cause disorder in the adsorbed interphase. It is interesting to note the results obtained from a more highly concentrated solution of CVBS as indicated in Figure 5: the characteristic plateau for CVBS observed in dilute solution at approximately 1.1×10^{-3} g silane/g mica is not apparent. Two explanations

for this effect are possible: firstly, the plateau may exist, but the induction times are greatly reduced or secondly, the second monolayer begins to adsorb before the first layer is completed. These results therefore indicate the possibility that adsorption from more highly concentrated silane solutions may lead to irregularities in the silane interphase.

It may also be noted from Figure 5 that the adsorption kinetics for forming the first monolayer (Regime A) did not change significantly when adsorption was carried out from a more concentrated silane solution. The kinetics of formation of silane multilayers however (Regime B), was concentration dependent.

Rough surfaces such as silica can also introduce disorder in the silane phase to the point that multilayer formation is inhibited (21) whereas a smooth surface such as glass fibres adsorbs multilayers of silane. The results presented here are similar to those obtained with glass fibre in that silane multilayers were observed on mica. Mica is considered a classical example of a material which undergoes high basal cleavage forming planar non-porous surfaces.

As was mentioned in the experimental section, it was observed that the adsorption of γ-MPS onto mica was very dependent on the time allotted for hydrolysis of the silanes. Figure 7 illustrates two effects which were noted. Firstly, an induction period is required before the γ-MPS adsorbs onto mica (Figure 7a, b); secondly, if the γ-MPS is left to hydrolyze too long no adsorption will take place at all under the conditions used (Figure 7c). The former effect probably reflects a time dependence for the hydrolysis of the silane while the latter is likely due to the instability of

γ-MPS in aqueous solutions.

Shih and Koenig, by studying the SiO symmetric stretching mode of γ-MPS, have shown that the concentration of the triol reached a maximum only after 30 min hydrolysis time and then started decreasing with time (22). Daley and Rodriguez (23) observed that γ-MPS when catalyzed by acid is completely hydrolyzed after approximately one hour. The latter authors also noted that the hydrolysis of γ-MPS was significantly slowed down in the presence of both acid and glass beads. In the present experiments, Figures 7a and 7b illustrate that, at a pH of 5.5, adsorption onto mica started after the silane had been hydrolyzed for approximately 3000 s. This value is obtained by adding the hydrolysis times prior to the addition of mica to the induction times reported in Figure 7a, b. The similarities in this overall time period preceding adsorption for these two experiments indicate that the presence of mica does not significantly interfere with the hydrolysis of the silane.

Hydrolyzed organosilanes are known to undergo rapid condensation reactions through their silanol groups leading to the formation of dimers, trimers, and higher oligomers (24). These oligomers have been reported to be unsuitable as coupling agents. Such a phenomenon would explain the lack of adsorption onto mica in Figure 7c. It is interesting to note in Figure 7b that the adsorption of silane onto silane in the formation of multilayers continued long after 5400 s. These results suggest that it is specifically the formation of the first monolayer which is inhibited by long hydrolysis times.

The behaviour of γ-MPS in water as shown in Figures 7 and 8 may be compared to that of CVBS (see Table 1). It can be seen that as the hydrolysis time is varied from 35 s to 5400 s very little difference is noted in the quantity of CVBS adsorbed onto mica (the mica was treated in silane solution for 2700 s). These two effects illustrate that, in contrast to γ-MPS, CVBS hydrolyzes rapidly and is stable in water. Similar results for certain aminosilanes have been reported elsewhere and their extraordinary stability in aqueous solution is apparently related to an ability to form ring structures (25-27).

This study opens up certain areas of investigation. It has been suggested that one monolayer of coupling agent is not sufficient to obtain optimum bonding to the polymer (28). The data presented herein make it very conceivable to prepare mica samples treated with 1, 2 or 3 monolayers of coupling agent. A direct examination of the above hypothesis could therefore be tested.

Due to the low solution concentration of the coupling agent and the planar, non-porous nature of mica the silanes formed a dense, multilayered structure with chains oriented normal to the surface. It would be interesting to test whether or not a dense organized structure of this type is beneficial in bonding to the polymer. If the penetration of the polymer into the silane interphase is important, for example, it is possible that a certain amount of disorder or irregularity may actually be desirable.

CONCLUSION

CVBS and γ-MPS, when adsorbed onto mica from very dilute aqueous solutions, have been found to form highly oriented, dense, multilayer structures. γ-MPS was further noted to be much more sensitive than CVBS to the time allowed for hydrolysis. IDT was demonstrated to have a strong affinity for mica, occupying a surface area which was characteristic of its branched nature. All three coupling agents studied, although of very different chemical compositions, exhibited a similar step-like dependence of adsorption with time of treatment.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financed by the Industrial Materials Research Institute of the National Research Council of Canada (Contract No. 1SD81-00029).

The authors express appreciation to Mario Leclerc and Richard Voyer for assistance with the experimental work.

REFERENCES

1. M. Xanthos, G.C. Hawley and J. Antonacci, Proc. 33rd Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 2-D (1978).
2. S. Newman and F.J. Meyer, Polym. Composites, 1, (1), 37 (1980).
3. H.S. Katz and J.V. Milewski, "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics", Ch. 20, Reinhold, Toronto, (1978).
4. R.T. Woodhams, "Polymeric High Performance Composites", Canadian Patent 893163 (1972).
5. J. Lusis, R.T. Woodhams and M. Xanthos, Polym. Eng. Sci., 13, 139 (1973).
6. R.B. Seymour, "Additives for Plastics", Ch. 6, Vol. 1, Academic Press, New York, (1978).
7. M.S. Boaiara and C.E. Chaffey, Polym. Eng. Sci., 17, 715 (1977).
8. K. Okuno and R.T. Woodhams, Polym. Eng. Sci., 15, 308 (1975).
9. B.D. Favis, L.P. Blanchard, J. Léonard and R.E. Prud'homme, in press (Journal of Applied Polymer Science).
10. S. Sterman and J.G. Marsden, Proc. 21st Annual Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 3-A (1966).
11. M.W. Ranney, S.E. Berger and J.G. Marsden, Proc. 27th Annual Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 21-D (1972).
12. S.J. Monte and G. Sugerman, Proc. 31st Annual Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 6-E (1976).

13. S.J. Monte and G. Sugerman; Proc. 33rd Annual Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 2-B (1978).

14. Dow Corning Corporation, "Silane Coupling Agents", Technical Brochure (1981).

15. Union Carbide Corporation, "Organofunctional Silanes - A Profile", Technical Brochure (1981).

16. Kenrich Petrochemicals Inc., "Titanate Coupling Agents for Filled Polymers", Technical Brochure (1981).

17. H.E. Ries, Sci. Am., 244 (3), 152 (1961).

18. H. Ishida and J.L. Koenig, J. Colloid Interface Sci., 64 (3), 565 (1978).

19. H. Ishida and J.L. Koenig, J. Polym. Sci., 17, 1807 (1979).

20. A.T. Dibenidetto and D.A. Scola, J. Colloid Interface Sci., 64 (3), 480 (1978).

21. O.K. Johannson, F.O. Stark, G.E. Vogel and R.M. Fleischman, J. Comp. Mat., 1, 278 (1967).

22. P.T.K. Shih and J.L. Koenig, Materials Sci. and Eng., 20, 137 (1975).

23. L.R. Daley and F. Rodriguez, Polym. Eng. Sci., 9, 428 (1969).

24. E.P. Plueddemann, Proc. 24th Annual Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 19-A (1969).

25. E.P. Plueddemann, Proc. 27th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 11-B (1972).

26. H. Ishida, C.H. Chiang and J.L. Koenig, Polymer, 23, 251 (1982).

27. C.P. Chiang, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (1981).

28. H. Ishida and J.L. Koenig, Polym. Eng. Sci., 18, 128 (1978).

Table 1 : Effect of Hydrolysis Time on the Adsorption of CVBS onto Mica.

Hydrolysis time (s)	(g silane/g mica) $\times 10^3$
35	1.1
2700	1.1
5400	0.9

Table 2 : Calculated Surface Areas Occupied on Mica per Coupling Agent Molecule.

Molecule	Surface Area (nm^2)
CVBS	0.32
γ-MPS	0.24
IDT	1.43

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 : Hydrolysis of silane followed by reaction with an inorganic surface.

Figure 2 : Molecular formulas of the coupling agents studied.

Figure 3 : Effect of treatment time on the adsorption of CVBS onto mica at pH 3.2. Initial concentration of silane in the treating solution was 0.025 g silane/100 mL H_2O. The weight ratio of silane to mica was 0.5 g silane/100 g mica.

Figure 4 : Correlation of successive plateaus with the number of molecules adsorbed for CVBS, γ-MPS and IDT.

Figure 5 : Effect of adsorption: 1- from a concentrated CVBS solution (curve 1). Initial concentration of silane in the treating solution was 0.5 g silane/100 mL H_2O; the weight ratio of silane to mica was 10 g silane/100 g mica. 2- Adsorption from a dilute solution is shown for comparison (curve 2). Initial concentration of silane in the treating solution is 0.025 g silane/100 mL H_2O; the weight ratio of silane to mica was 0.5 g silane/100 g mica.

Figure 6 : Effect of treatment time on the adsorption of IDT onto mica from a toluene solution. Initial concentration of titanate in the treating solution was 0.025 g titanate/100 mL toluene; the weight ratio of titanate to mica was 0.5 g titanate/100 g mica.

Figure 7 : Effect of hydrolysis time prior to the addition of mica on the adsorption kinetics of γ-MPS onto mica at pH 5.5 (a - 300 s hydrolysis, b - 1500 s hydrolysis, c - 5400 s hydrolysis). Initial concentration of silane in the treating solution was 0.025 g silane/100 mL H_2O; the weight ratio of silane to mica was 0.5 g silane/100 g mica.

Figure 8 : Effect of hydrolysis time prior to the addition of mica on the adsorption kinetics of γ-MPS onto mica at pH 3.5 (a - 300 s hydrolysis, b - 5400 s hydrolysis). Initial concentration of silane in the treating solution was 0.025 g silane/100 mL H_2O; the weight ratio of silane to mica was 0.5 g silane/100 g mica.

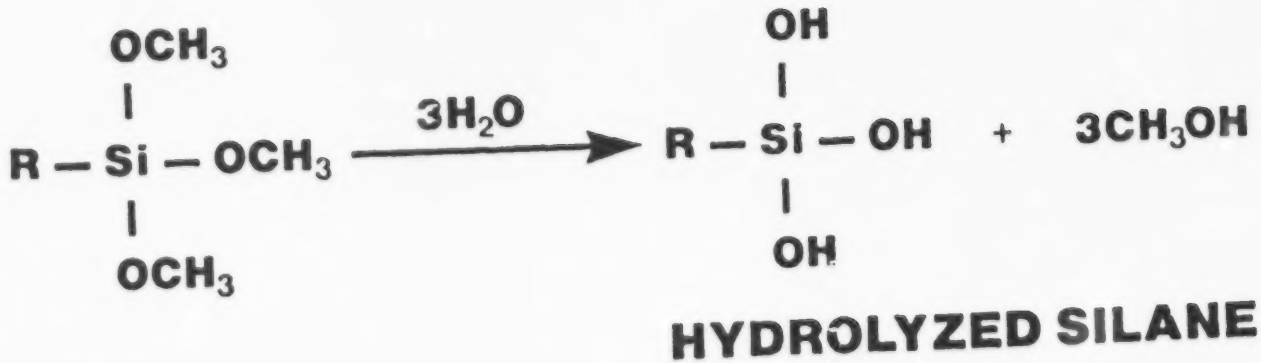
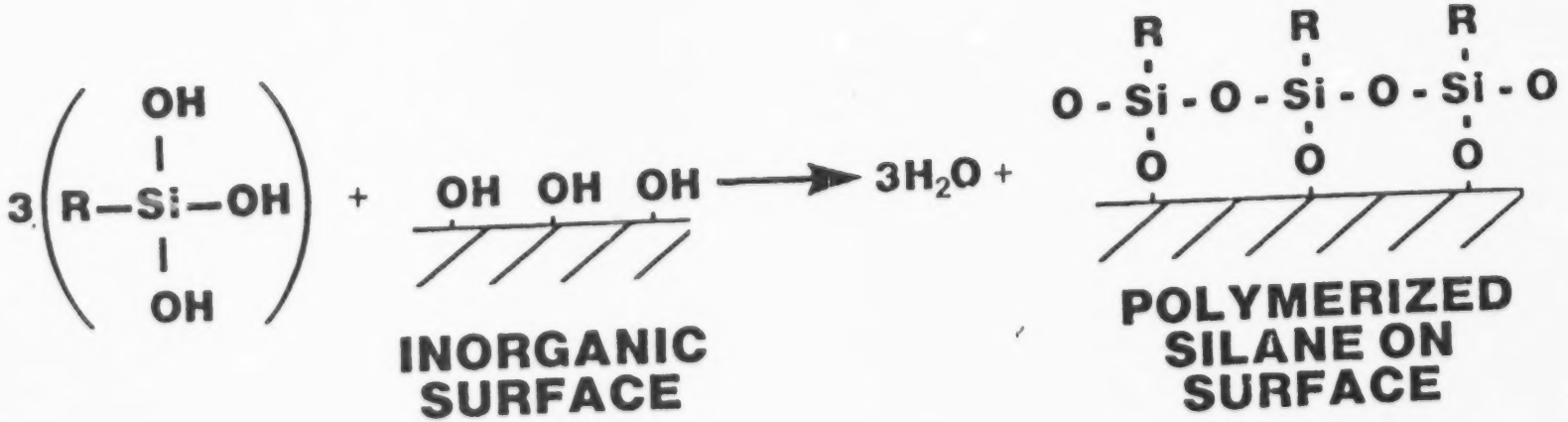
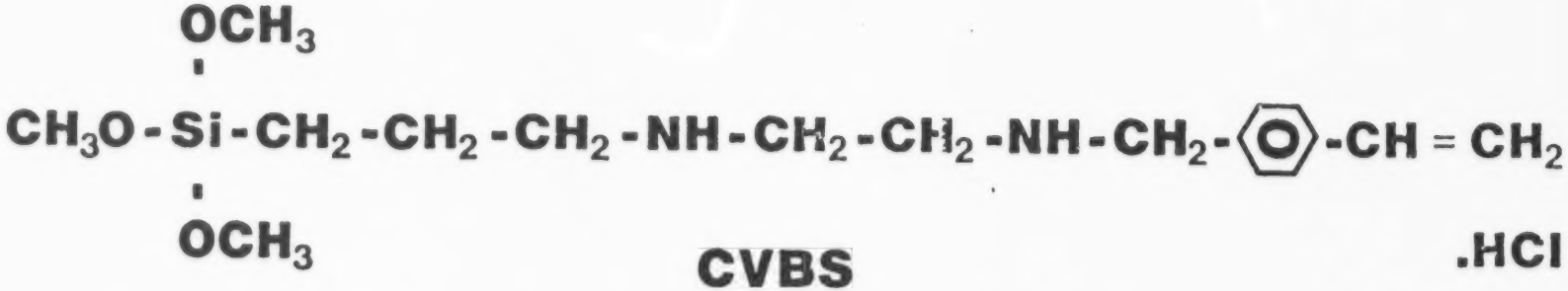
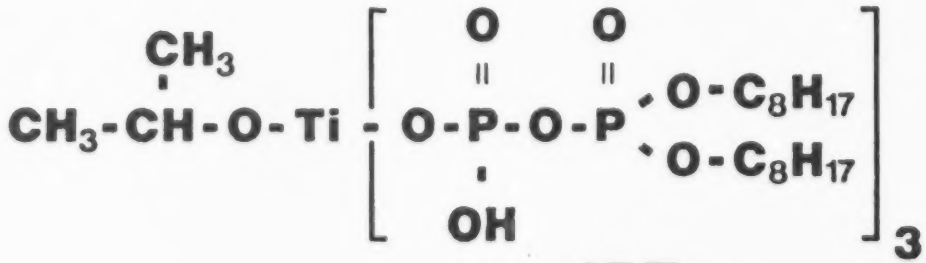

OCH3
R — Si — OCH3
OCH3
3H2O
OH
R — Si — OH
OH
+ 3CH3OH
HYDROLYZED SILANE

FIGURE 1


3
OH
R—Si—OH
OH
+
OH OH OH
INORGANIC SURFACE
3H2O +
R R R
O - Si - O - Si - O - Si - O
O O O
POLYMERIZED SILANE ON SURFACE

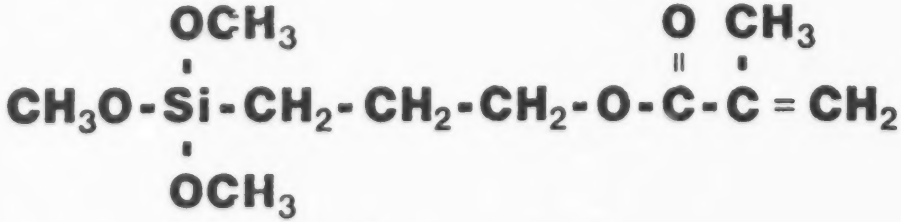


CVBS .HCl



IDT

FIGURE 2



γ-MPS

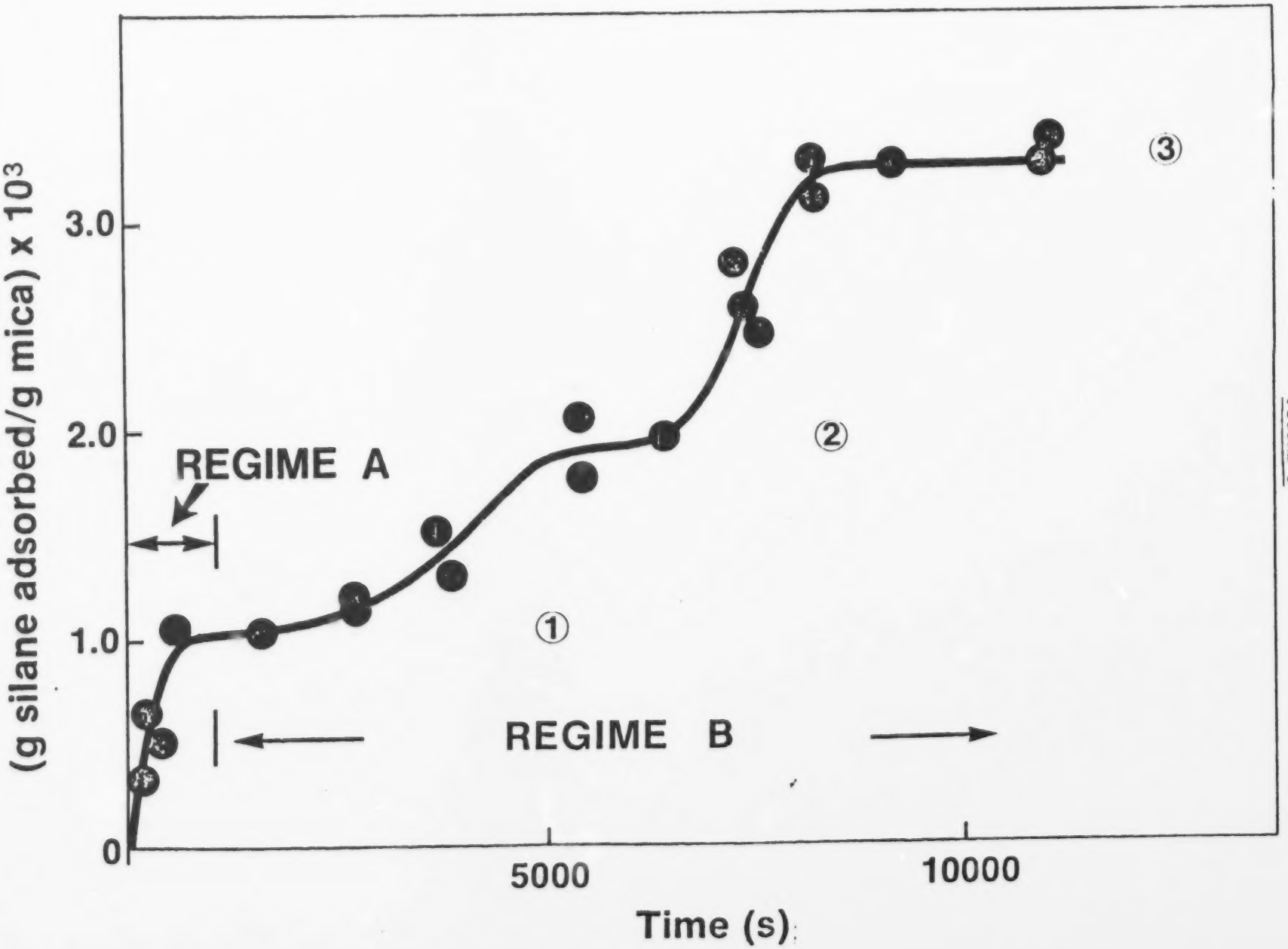

(g silane adsorbed/g mica) x 10³
3.0
2.0
1.0
0
REGIME A
REGIME B
①
②
③
5000
10000
Time (s)

FIGURE 3

FIGURE 4

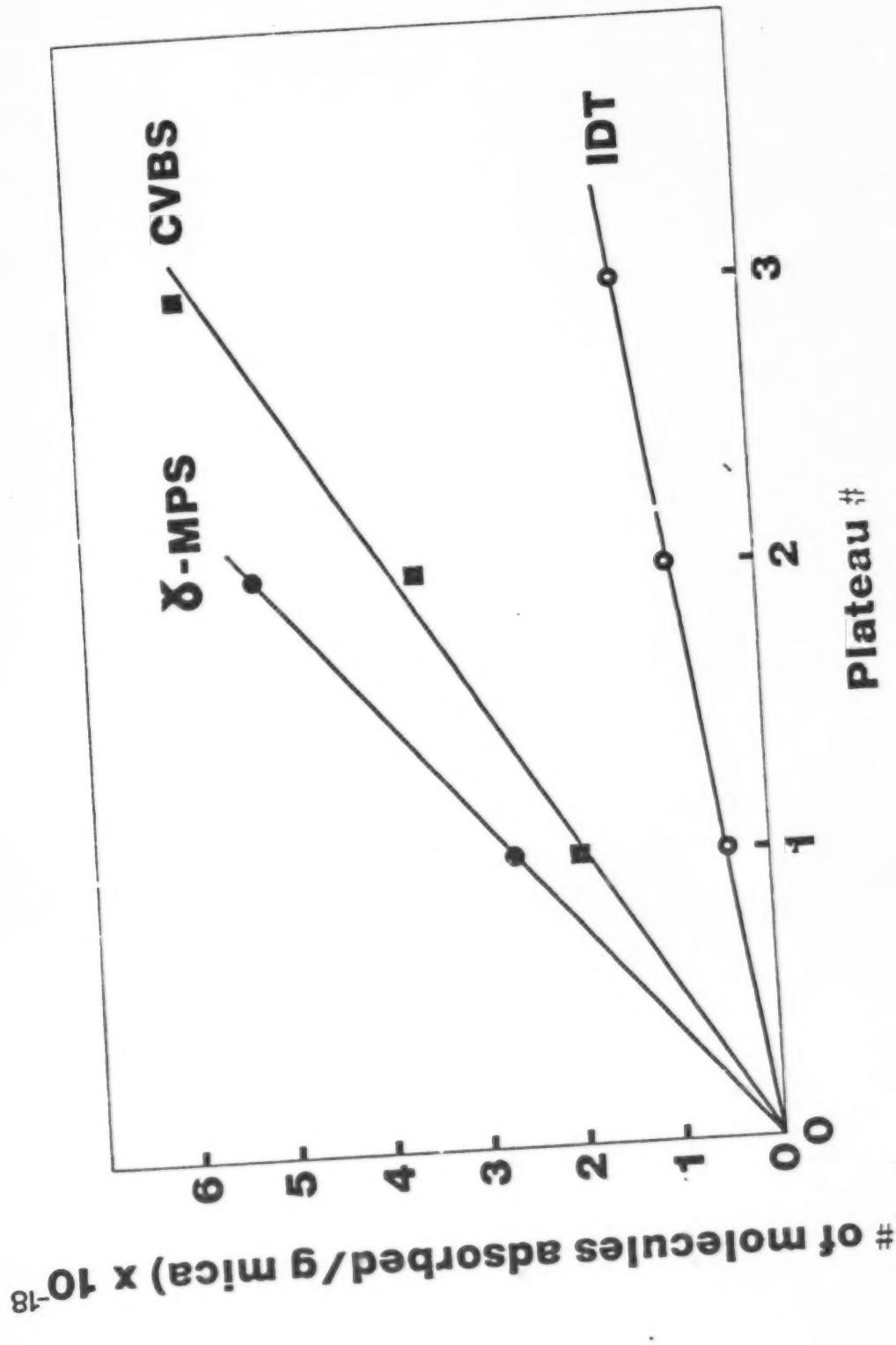

(# of molecules adsorbed/g mica) x 10^{-18}
0
1
2
3
4
5
6
Plateau #
0
1
2
3
IDT
CVBS
γ-MPS

FIGURE 5

(g silane adsorbed/g mica) x 10^3
2.0
1.0
0
0
1000
2000
Time (s)
REGIME A
REGIME B
1
2

FIGURE 6

(g titanate adsorbed/g mica) x 10^3
3.0
2.0
1.0
0
0
5000
10000
Time (s)
1
2

FIGURE 7

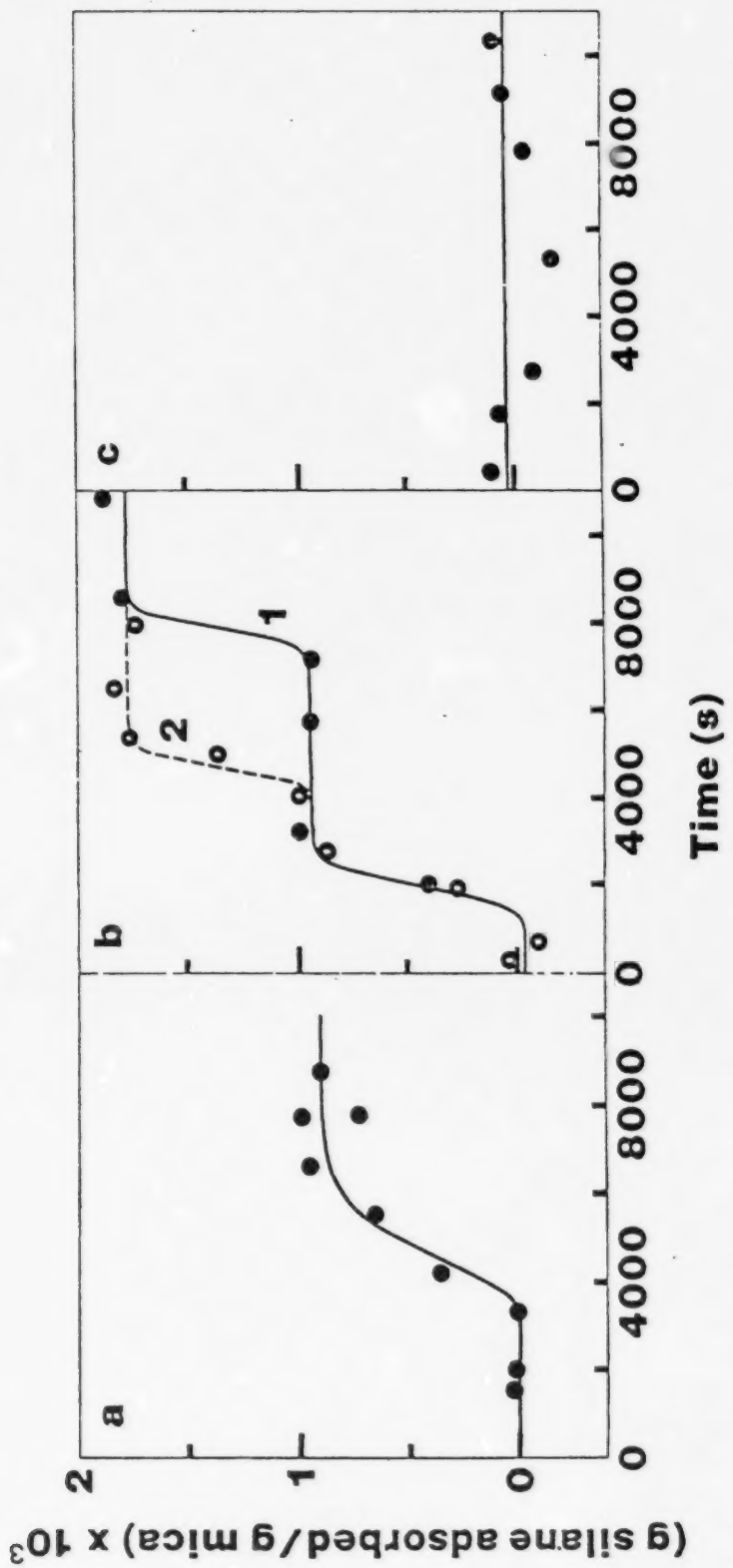


FIGURE 8

(g silicone adsorbed/g mica) x 10^3
2
1
0
a
b
0
4000
8000
0
4000
8000
Time (s)

PARTIE III

THE COUPLING OF POLYSTYRENE TO A SILANE SURFACE TREATED MICA

La partie III de ce travail a été préparée en vue d'une publication qui paraîtra bientôt dans le périodique Journal of Applied Polymer Science et elle devra être lue dans cette perspective.

INTRODUCTION

A silane treatment applied at the interface of a polymer resin and a particulate mineral filler is known to improve the mechanical properties of the composite material that these substances form. It is particularly important with respect to the wet strength retention after its exposure to moisture.

The mechanism of adhesion for thermoset resins and reactive thermoplastics is fairly apparent. These types of molecules can readily undergo chemical reaction with the organic portion of the coupling agent and form covalent bonds (1). The adhesion process of silane treated materials to non-reactive thermoplastics, however, is much less well understood and various theories have been put forth in an effort to explain this phenomenon (2). The effects of Van der Waals forces and of hydrogen bonding would predict that a silane surface treatment would be suitable if its surface polarity was similar to that of the polymer. The effect of surface energy would suggest that any surface of a higher critical surface tension than the polymer should result in good adhesion. The diffusion theory of adhesion emphasizes the importance of the mutual diffusion of the two phases in question. A charge transfer mechanism has been suggested (3) which envisages the formation of radicals; this in turn results in the copolymerization of silane and resin. None of the above proposals however supplies a comprehensive explanation of the silane - resin interaction.

Recently Plueddemann and Stark (4) proposed that the adhesion of thermoplastics to silane-treated surfaces may be the result of the formation of an interpenetrating polymer network. They suggested that, at the high temperatures (4) required for moulding, the thermoplastic is soluble in the siloxane phase. As cooling occurs, this solubility is lost but the two phases are held together by chain entrapment.

In recent publications, the results of a study on the interaction of coupling agents with mica surfaces were reported (5,6). Mica flakes, a silicate material like glass, are known to be capable of imparting high degrees of reinforcement when suitably delaminated and oriented in a polymer matrix (7-9). The material is very abundant and possesses distinct raw material cost advantages over glass fibre. In the previous studies, it was shown that by controlling the treatment time and the concentration of the silane solution, individual and complete silane monolayers can be deposited on mica flakes. Quantitative analysis of these layers showed them to be highly oriented and closely packed with the silane chains oriented normal to the surface.

In this paper, the study has been extended to include the resin, specifically, polystyrene. Mica flakes were treated in the same fashion as

above and samples were obtained containing 1, 2, and 3 monolayers of a cationic vinylbenzyl silane (CVBS) coupling agent. It was therefore possible to study the effect of the number of monolayers on polystyrene retention with respect to parameters such as temperature, dwell-time and the effect of peroxides. The effect of the concentration of the silane-treating solution was also studied. The purpose of this paper is to report on the importance of parameters such as silane-surface coverage, temperature and peroxides on the retention of polystyrene by mica and to shed some light on the possible mechanism of adhesion.

EXPERIMENTAL

Starting materials

The mica used was obtained from Marietta Resources International Limited and is of the Phlogopite Variety (trade name Suzorite mica). In these experiments the 60HK mica was used, a designation whereby the value 60 corresponds to the average mesh size of the flakes and HK refers to its classification as being highly delaminated. Data for the characterization of this mica were presented in earlier work (5). A 60 NP Suzorite mica from Marietta was also studied. This particular mica differs from the 60 HK type in that it was surface-treated by Marietta and is somewhat less delaminated.

Most of the surface treatments reported in this publication involved a cationic vinylbenzyl silane (CVBS) obtained from Dow Corning Inc. (trade name Z-6032). Its molecular formula is shown in Figure 1 and it is designated as N-β-(N-vinylbenzylamino) ethyl-γ-aminopropyltrimethoxy silane monohydrogen chloride (10).

In order to determine the importance of the benzyl and vinyl groups in CVBS to the coupling of polystyrene, an alternate silane surface treatment with N-(2-aminoethyl)-3-amino-propyltrimethoxy silane (APS), also obtained from Dow Corning (trade name Z-6020), was undertaken. Its molecular formula is shown in Figure 1.

A commercial polystyrene obtained from Haven Chemicals was used. The molecular weight of this polymer was determined by gel permeation chromatography and by viscosity measurements. Its number-average molecular weight is 70,000, its weight-average molecular weight is 216,000 and its viscosity-average molecular weight is 219,000.

Preparation

Mica flakes were treated with a very dilute CVBS solution (0.025g silane/100mL H_2O)at a pH of 3.5. The time of treatment was controlled in such a way that mica samples prepared with 1, 2 and 3 monolayers of the coupling agent were obtained in the same manner as outlined in the previous work (5). The treated samples were filtered on a Büchner filter, washed with distilled water, dried in air and heated briefly for approximately 15 min at 140°C in order to complete the condensation process. The quantity of silane adsorbed on the mica was verified by carbon analysis. The 1, 2 , and 3 monolayer silane-treated mica samples were labelled M-1, M-2, and M-3; they contain, respectively, 0.1, 0.2 and 0.3 g of silane per 100g of mica .

These mica samples, M-1, M-2 and M-3, were subjected to a two-hour water boil desorption experiment. In all three cases, as shown in Table 1 only the first silane monolayer is retained on the mica surface. These data indicate that the interactions between multilayers are much weaker than those of the first monolayer with the mica surface and support similar conclusions which were made earlier with respect to the time dependance of silane adsorption (5,6).

In preparing polystyrene-treated mica films, the mica was dispersed in 20% polystyrene-toluene solution. The dispersion was poured onto an evaporating dish and left at atmospheric pressure in order to evaporate the solvent. Constant weight of the films was generally obtained after 4 days. The dried films contained 40% mica and 60% polystyrene (by weight) in all cases. In the peroxide experiments, benzoyl peroxide was used and was simply added to the dispersion before evaporation of the solvent.

Once the dried film had been submitted to the appropriate conditions (temperature and time), it was placed in a Soxhlet extraction apparatus and subsequently extracted with benzene for approximately 20h. Extractions carried out for 40h gave the same results. The extracted material was left to dry then later analyzed by carbon analysis on an F and M Model 185 Carbon, Hydrogen, Nitrogen Analyzer. The quantity of carbon due to the mica and to the silane treatment was subtracted from the total per cent carbon in order to determine the carbon increase due to polystyrene coupling.

A series of extraction blanks were carried out in order to verify that the benzene extraction step did not alter the carbon content of a particular sample. In each case, untreated mica flakes and mica flakes prepared with approximately two monolayers of CVBS gave, within experimental error, the same carbon content before and after a 20 h extraction with benzene.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the quantity of polystyrene coupled to mica at room temperature, after extraction as a function of the number of silane monolayers deposited on the surface. It is interesting to note that there is signifigant adhesion of polystyrene to mica in the absence of any surface treatment and that this value decreases with silane surface coverage. With 3 silane monolayers on mica (0.3 g silane/100 g mica) essentially no polystyrene couples to the treated mica surface at room temperature. These results may be understood on the basis of surface energetics. Untreated mica, which is a high energy surface, rapidly interacts with polystyrene, a low energy material, in order to achieve a lower energy state. Surface treatment of the mica creates a lower energy surface and in the absence of any other driving force the polystyrene will have much less of a tendency for interaction.

Figure 3 illustrates the effect of thermal treatment at 170°C on the quantity of polystyrene which remains on mica after extraction. It can be seen that samples M-1 and M-2 retain more polystyrene after thermal treatment. The results indicate further that this improvement is obtained within 5 min of treatment and that no additional difference in the quantity of polystyrene coupled is observed after 30 min of treatment time. Thermal treatment of sample M-3 at 170°C does not improve the retention of polystyrene after extraction over that retained when the sample is exposed only at ambient conditions. Exposure of a mica-polystyrene composite, with no silane treatment, to 170°C for 30 min also resulted in the same polystyrene adhesion as was observed under ambient conditions.

Figure 4 shows the effect of thermal treatment at 250°C. All of the treated samples retain signifigantly more polystyrene after treatment at this temperature than at 170°C. Samples M-1 and M-2 again obtain their maximum retention of polystyrene within approximately 5 min. Sample M-3 only begins to retain polystyrene after 5 min of thermal treatment and there is then a continual increase in polystyrene retention with time of heat exposure.

These studies on the effect of temperature indicate that in most cases the maximum retention of polystyrene is obtained with 1 monolayer of treatment and in general this retention drops off with increasing silane content on the mica. The difference in the quantity of polystyrene coupled to samples M-1, M-2 and M-3 suggests that although the molecular orientation within each layer is normal to the surface (5), the proportion of head to head, or head to tail arrangements may differ from one layer to another. The first monolayer of CVBS treated mica, though, should consist almost exclusively of vinyl groups extending away from the surface since there is a specific reaction of the silanol functionality of CVBS with the hydrated inorganic surface.

Figure 5 shows the effects of thermal treatment at 170°C on a commercially treated sample (60NP, Suberite mica). The general form of this curve is similar to that of samples M-1 and M-2 in Figure 3. As for these latter curves, the maximum retention of polystyrene when the samples are

treated at 170°C is obtained within a 5 min exposure time. It should be noted that the quantity of polystyrene adsorbed onto 60NP mica under ambient treatment conditions (intercept value on the y axis) is less than that for the untreated mica. This re-emphasizes the predominant role of surface energetics at room temperature as mentioned in reference to Figure 2. The high retention of polystyrene in these experiments is likely a result of additives used to enhance the adhesion process.

Figure 6 illustrates the effect of peroxides on the retention of polystyrene at 170°C. The results show that under the same conditions of time and temperature (see Figures 3 and 4), there is a signifigant increase in the quantity of polystyrene coupled to the treated mica-surface. In fact, the addition of peroxides tends to normalize all of the data to the same region and except for one of the M-2 treated samples, the differences in polystyrene retention as a function of silane surface coverage are much less apparent than those subjected solely to thermal treatment. Figure 6 also illustrates that there is relatively little difference in the results obtained at 170°C or 250°C for peroxide-treated samples. It is evident that the addition of peroxides facilitates the coupling of polystyrene at lower temperatures and shorter heat exposure times. Changes in the concentration of peroxide from 0.2% to 1.0% (based on the total weight of the film) did not, in general, result in any significant differences.

It was desired to correlate an increase in the quantity of polystyrene adsorbed onto mica with an improvement in the mechanical properties.

Two films were prepared, one which had shown low polystyrene retention and another which had exhibited high retention. For the former, a M-3 mica-polystyrene film heated for 5 min at 170°C was used while for the latter, a M-3 mica-polystyrene film containing 1% peroxides and heated for 5 min at 170°C was chosen (see Figures 3 and 6). These films were cut into 0.7cm strips and their tensile properties were measured on an Instron Tester. The speed of testing used was 0.05 cm min^{-1}. It is interesting to note from Table 2 that the modulus value shows an expected increase in value from sample 1 to sample 2 while the tensile strength drops. It is possible that the samples contained microvoids as a result of the use of the solvent. Such microvoids would be expected to affect the tensile strength more than the modulus.

The effect of the thermal treatment and the addition of peroxides is likely to induce the formation of free radicals which may result in one or more of the following: firstly, they may produce crosslinking in the CVBS phase; secondly, they may lead to a copolymerization of the silane with the resin; thirdly, they may result in further polymerization of the polystyrene itself. The first two processes could be expected to take place through the vinyl group of the CVBS which would most readily form radicals.

In order to examine the importance of vinyl and benzyl groups on CVBS, an experiment was carried out using APS whose molecular formula is shown in Figure 1. Table 3 shows the results obtained when the mica was treated

with a solution of APS. For linear molecules oriented normal to the surface, the quantity of coupling agent required to form a monolayer is directly proportional to its molecular weight. The limited amount of APS adsorbed onto the mica surface (see Table 3) is thus largely related to the difference in their molecular weights (180 for APS vs. 332g mole^{-1} for CVBS). These results show that the APS-treated mica samples retain more polystyrene than do CVBS samples treated under similar conditions (also shown in Table 3). The above results emphasize that the rates of homopolymerization and/or copolymerization which would be enhanced by the presence of vinyl groups are not the sole criterion in the overall coupling mechanism.

Earlier work (5) suggested that a slow quasi-nucleation process controlled the adsorption of silane multilayers from very dilute solutions. This process caused a particular silane monolayer on mica to be completed before a subsequent one was started and the result was the formation of a very dense, closely packed silane phase as shown in Figure 7a. Silane deposition from concentrated solutions would be expected to accelerate this nucleation process with the result that a very different phase integrity is obtained for the same quantity of silane on the surface (see Figure 7b).

Table 1 illustrates the effect that a radical change in concentration of the silane treating solution can have on the retention of polystyrene. Each composite film was exposed to 170°C for 5 min. In rows 1 and 2 of Table 3, two mica samples are shown which contain nearly the same quantity

of CVBS. They differ solely in that the silane on sample 1 was deposited from a very dilute silane solution (0.025g silane/100mL H_2O) while that on sample 2 was deposited from a much more concentrated solution (0.5g silane/100 mL H_2O). The results show that the mica treated with the concentrated solution retains much more polystyrene than that treated with the dilute solution. The suggestion that a loosely packed silane phase on mica retains more polystyrene than a dense, closely packed one may indicate that the rate of penetration of the polymer into the silane phase is an important consideration.

More work needs to be undertaken in this area. However, it is possible that two requirements optimize coupling: the diffusion or penetration of the polymer into the silane phase and, as shown by the results with peroxides, the ability to form bonds. The bond formation may take the form of homopolymerization which would result in an interpenetrating polymer network or copolymerization through a charge transfer mechanism. It should also be noted that these two requirements are closely related. For example, it is conceivable that a rapid silane-silane crosslinking reaction through the vinyl groups of CVBS would reduce the capability of the polymer to penetrate the silane phase.

with a solution of APS. For linear molecules oriented normal to the surface, the quantity of coupling agent required to form a monolayer is directly proportional to its molecular weight. The limited amount of APS adsorbed onto the mica surface (see Table 3) is thus largely related to the difference in their molecular weights (180 for APS vs. 332g mole^{-1} for CVBS). These results show that the APS-treated mica samples retain more polystyrene than do CVBS samples treated under similar conditions (also shown in Table 3). The above results emphasize that the rates of homopolymerization and/or copolymerization which would be enhanced by the presence of vinyl groups are not the sole criterion in the overall coupling mechanism.

Earlier work (5) suggested that a slow quasi-nucleation process controlled the adsorption of silane multilayers from very dilute solutions. This process caused a particular silane monolayer on mica to be completed before a subsequent one was started and the result was the formation of a very dense, closely packed silane phase as shown in Figure 7a. Silane deposition from concentrated solutions would be expected to accelerate this nucleation process with the result that a very different phase integrity is obtained for the same quantity of silane on the surface (see Figure 7b).

Table 1 illustrates the effect that a radical change in concentration of the silane treating solution can have on the retention of polystyrene. Each composite film was exposed to 170^{o}C for 5 min. In rows 1 and 2 of Table 3, two mica samples are shown which contain nearly the same quantity

of CVBS. They differ solely in that the silane on sample 1 was deposited from a very dilute silane solution (0.025g silane/100mL H_2O) while that on sample 2 was deposited from a much more concentrated solution (0.5g silane/100 mL H_2O). The results show that the mica treated with the concentrated solution retains much more polystyrene than that treated with the dilute solution. The suggestion that a loosely packed silane phase on mica retains more polystyrene than a dense, closely packed one may indicate that the rate of penetration of the polymer into the silane phase is an important consideration.

More work needs to be undertaken in this area. However, it is possible that two requirements optimize coupling: the diffusion or penetration of the polymer into the silane phase and, as shown by the results with peroxides, the ability to form bonds. The bond formation may take the form of homopolymerization which would result in an interpenetrating polymer network or copolymerization through a charge transfer mechanism. It should also be noted that these two requirements are closely related. For example, it is conceivable that a rapid silane-silane crosslinking reaction through the vinyl groups of CVBS would reduce the capability of the polymer to penetrate the silane phase.

CONCLUSIONS

A thermal treatment was found to be necessary in order to obtain optimum coupling of polystyrene to a silane-treated mica. The retention of polystyrene was sensitive to the temperature of this treatment, the silane coverage and the presence of peroxides. It is thought that the penetration of the polymer into the silane phase, as well as bonding, are important considerations.

REFERENCES

1. E.P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1982.
2. E.P. Plueddemann, Proc. 20th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 19-A (1965).
3. S. Sterman and J.G. Marsden, Proc. 21 st Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 3-A (1966).
4. E.P. Plueddemann and G.L. Stark, Proc. 35th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composite Institute, SPI, Section 20-B (1980).
5. Partie I de ce rapport.
6. Partie II de ce rapport.
7. H.S. Katz and J.V. Milewski, Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Reinhold, Toronto, 1978, Ch. 20.
8. R.T. Woodhams, Polymeric High Performance Composites, Canadian Patent 893163 (1972).
9. J. Lusis, R.T. Woodhams and M. Xanthos, Polym. Eng. Sci., 13 (2) 139 (1973).
10. Dow Corning corporation, "Silane Coupling Agents", Technical Brochure (1981).

TABLE 1: The desorption of CVBS treated mica after exposure to boiling water for two hours

SAMPLE	INITIAL SILANE CONTENT (# OF MONOLAYERS)	CVBS RETAINED AFTER DESORPTION (# OF MONOLAYERS)
M-1	1	0.8
M-2	2	0.9
M-3	3	1.3

TABLE 2: The mechanical properties of selected polystyrene - treated mica films

	MAXIMUM TENSILE STRENGTH (M Pa)	TENSILE MODULUS
1) Polystyrene-M3 Mica 170°C, 5 min	7.4 ± 0.6	1838 ± 10
2) Polystyrene-M3 Mica 170°C, 5 min 1% Perox.	6.2 ± 0.6	2075 ± 100

TABLE 3: Effect of silane type and concentration on the retention of polystyrene

	SILANE	SILANE SOLUTION CONCENTRATION (g silane/100mL H_2O)	QUANTITY OF SILANE ADSORBED (g silane/g mica) x 10^3	QUANTITY OF POLYSTYRENE COUPLED (g PS/g mica) x 10^3	NUMBER OF MONOLAYERS ADSORBED
1)	CVBS	0.025	2.1	0.6	2.1
2)	CVBS	0.5	2.4	1.4	2.4
3)	APS	0.5	0.9	2.4	1.7

CAPTIONS

Figure 1: Molecular formulas of the coupling agents studied.

Figure 2: Dependence of polystyrene retention at ambient conditions on the number of CVBS monolayers on mica.

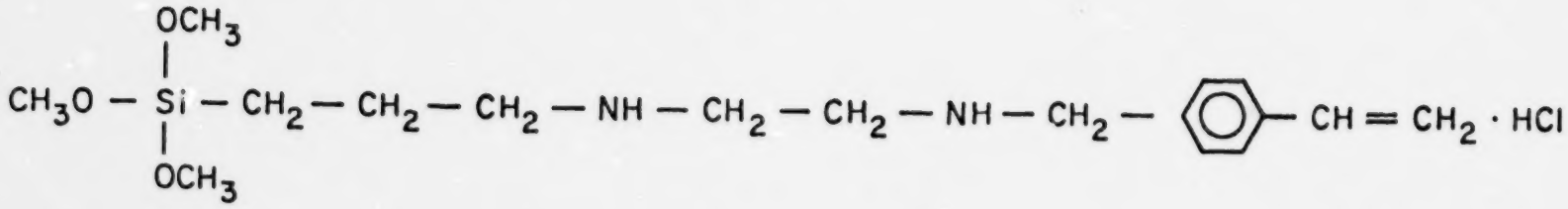
Figure 3: The dependence of polystyrene retention on CVBS treated mica with heat treatment time at 170°C. M-1, M-2 and M-3 correspond to 1, 2, and 3 monolayers of CVBS on mica respectively.

Figure 4: The dependence of polystyrene retention on CVBS treated mica with heat treatment time at 250°C. M-1, M-2 and M-3 correspond to 1, 2, and 3 monolayers of CVBS on mica, respectively.

Figure 5: The dependence of polystyrene retention on a commercially silane-treated mica (60NP, suzorite mica) with treatment time at 170°C.

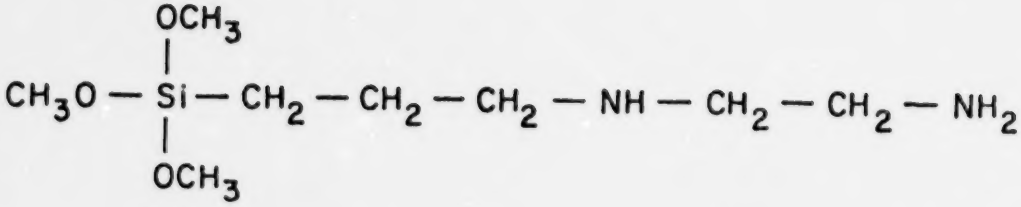
Figure 6: The effect of CVBS monolayer coverage on the polystyrene retention to mica for various peroxide contents. The peroxide content was based on the total weight of the film. One silane monolayer is approximately 0.$^{-}$ x 10^{-3} g silane/ g mica. (⊙ - 0.4% peroxide based on total weight of the film; film was treated for 5 min at 170°C before extraction; ⊡ - 1% peroxide; film was treated for 5 min at 170°C before extraction; △ - 1% peroxide; film was treated for 5 min at 250°C before extraction).

Figure 7: Schematic diagram illustrating the deposited silane phase from a) very dilute solution and b) concentrated solution. Each rectangle represents a silane molecule.



CVBS

FIGURE 1

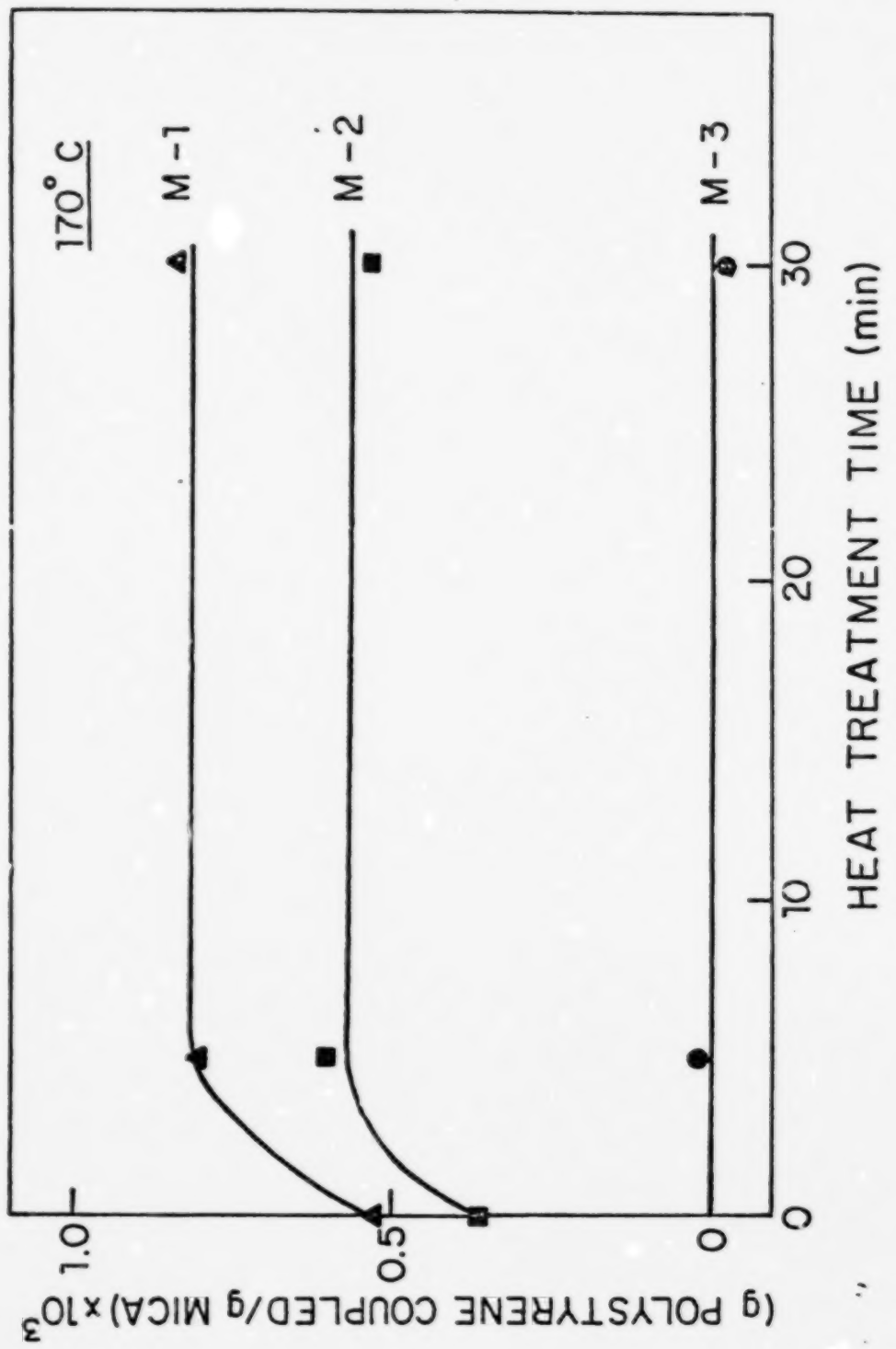


APS

FIGURE 2

(g POLYSTYRENE COUPLED/g MICA) x 10³
1.0
0.5
0
0
1
2
3
NUMBER OF CVBS MONOLAYERS ON MICA

FIGURE 3


170°C
M-1
M-2
M-3
1.0
0.5
0
0
10
20
30
(g POLYSTYRENE COUPLED/g MICA) x10³
HEAT TREATMENT TIME (min)

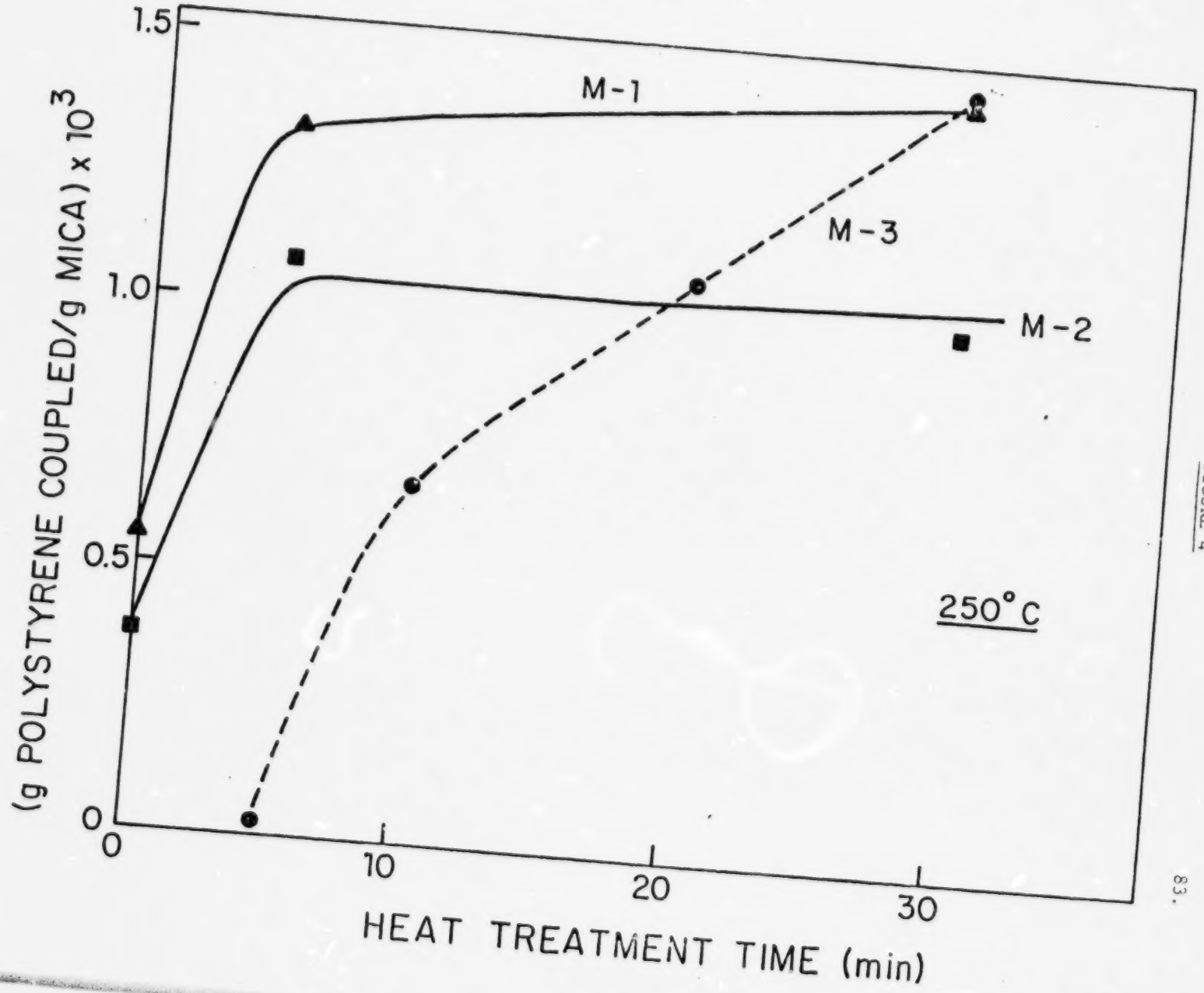

1.5
1.0
0.5
0
0
10
20
30
M-1
M-3
M-2
250°C
(g POLYSTYRENE COUPLED/g MICA) x 10^3
HEAT TREATMENT TIME (min)

FIGURE 4

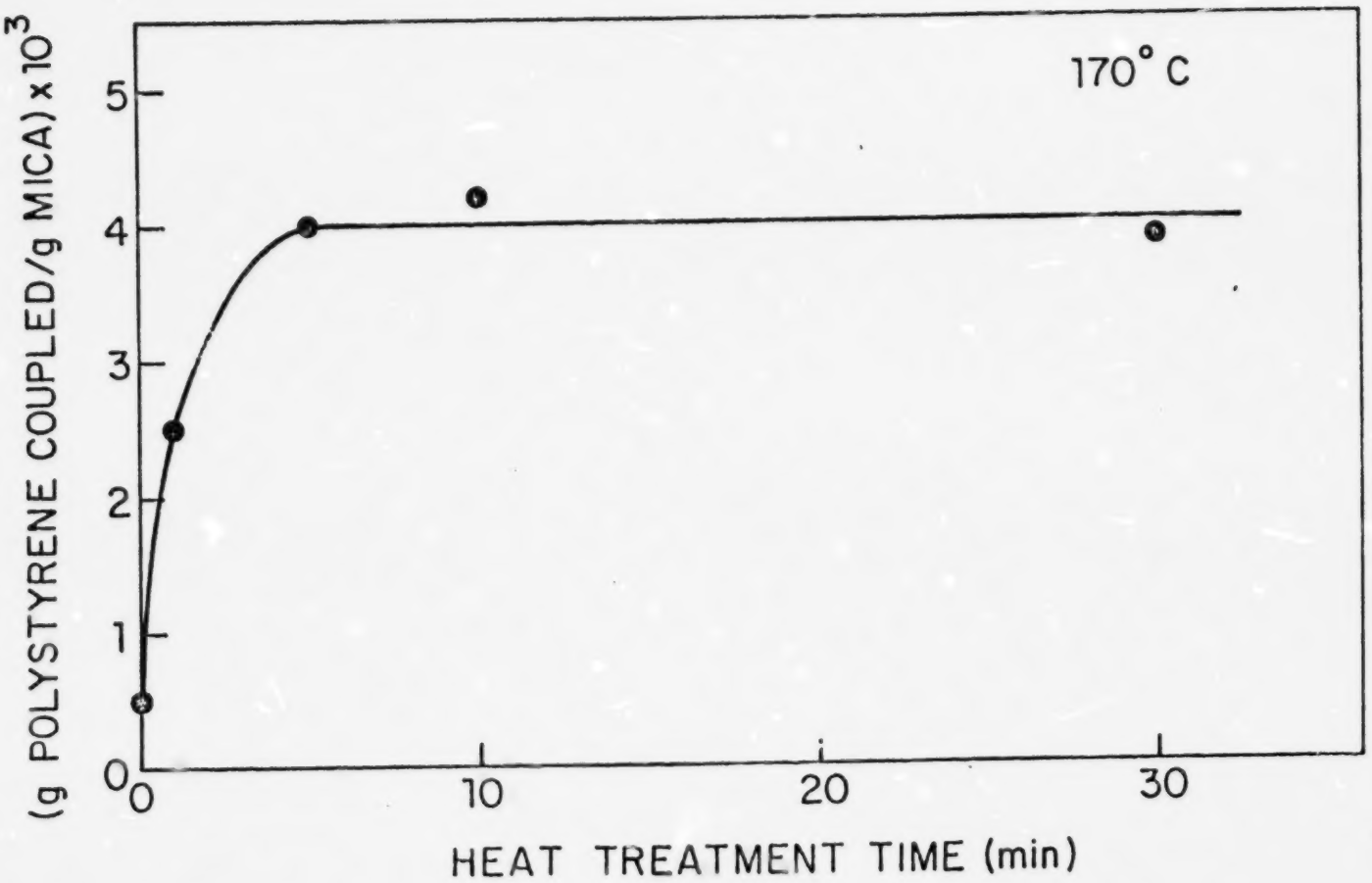

170° C
(g POLYSTYRENE COUPLED/g MICA) x 10³
0
1
2
3
4
5
0
10
20
30
HEAT TREATMENT TIME (min)

FIGURE 5

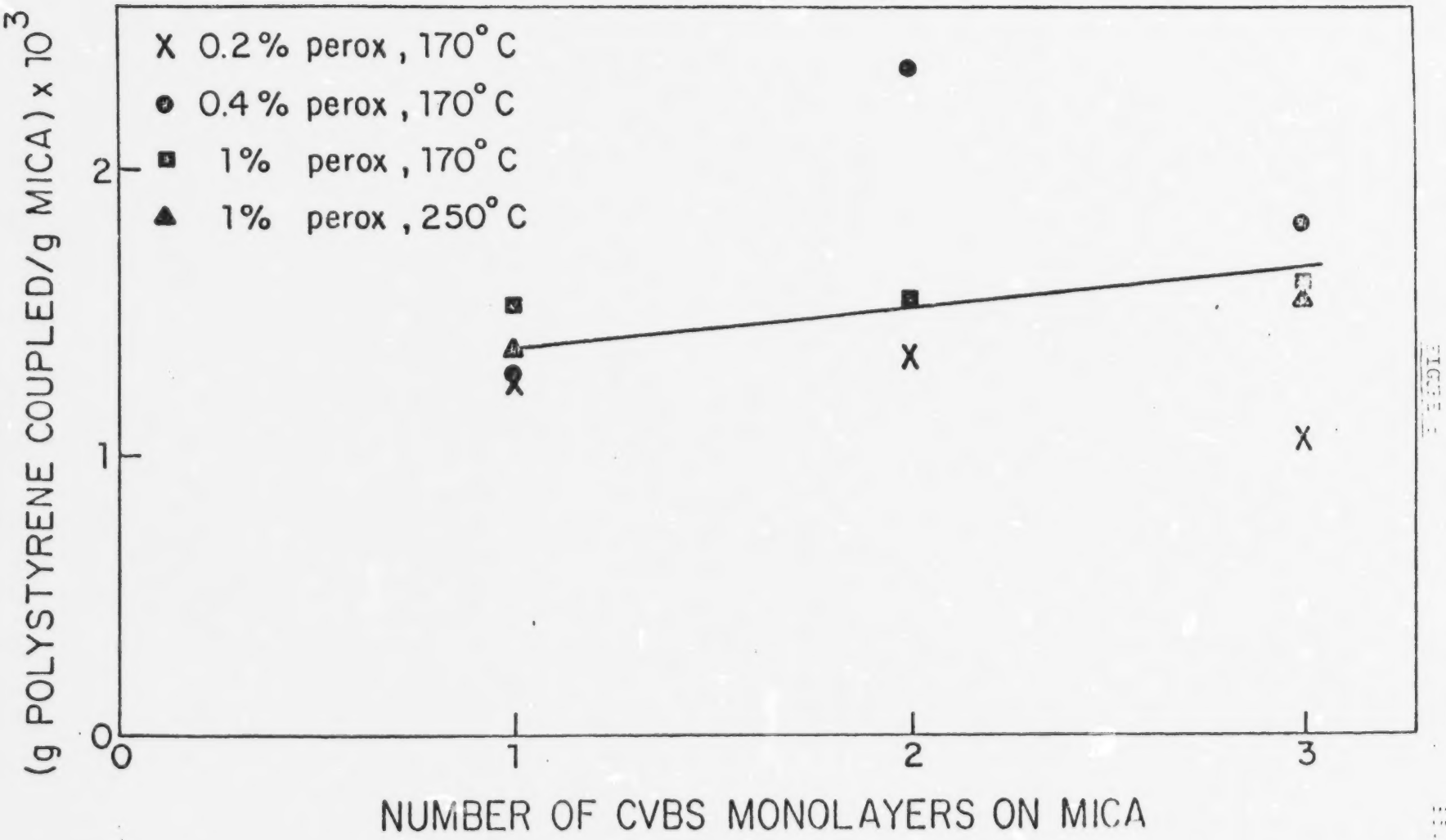
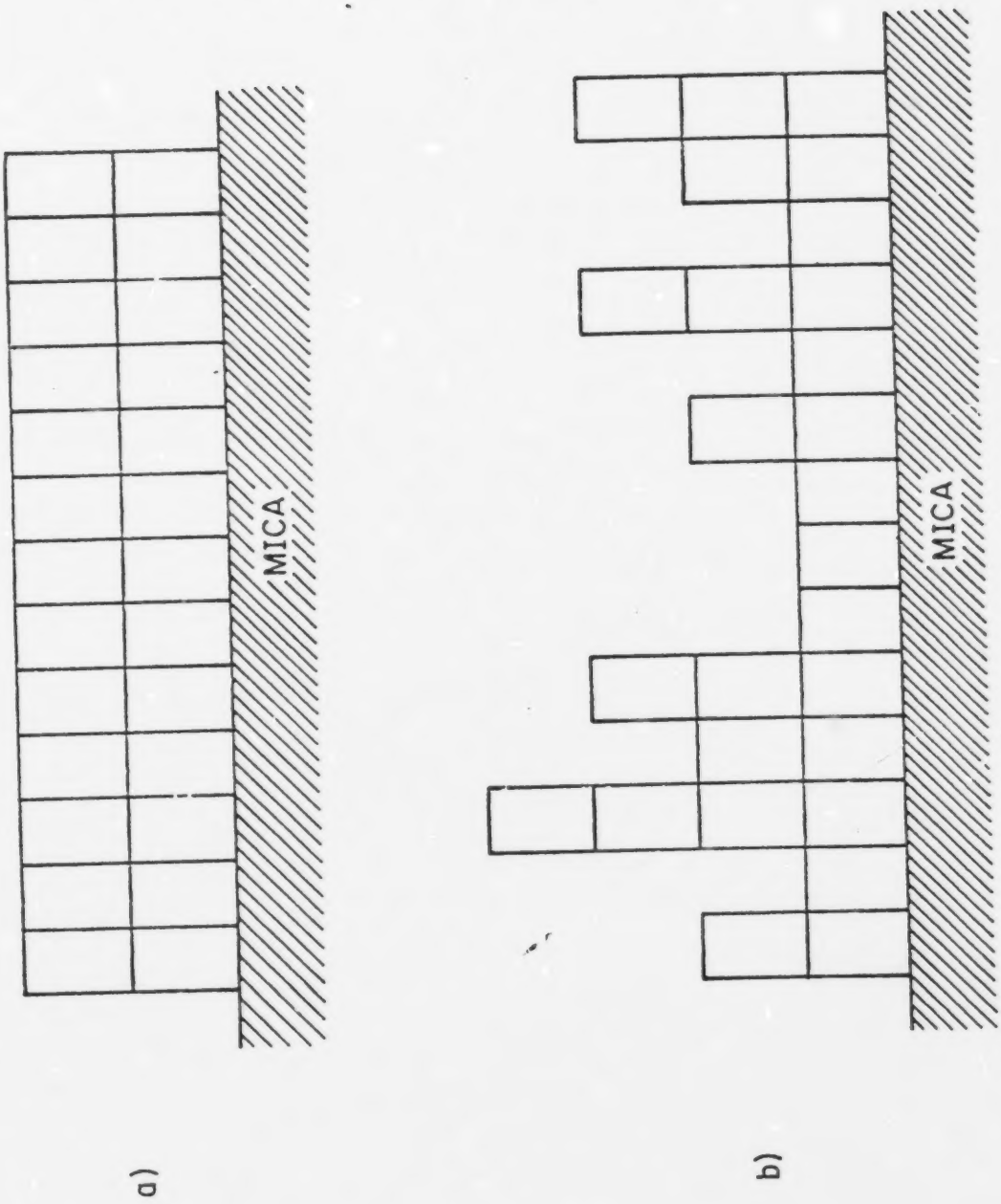

X 0.2 % perox , 170° C
0.4 % perox , 170° C
1% perox , 170° C
1% perox , 250° C
(g POLYSTYRENE COUPLED/g MICA) x 10^3
0
1
2
0
1
2
3
NUMBER OF CVBS MONOLAYERS ON MICA

FIGURE 7



DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I, L'hydrolyse et la condensation du γ-methacryloxy-propyltrimethoxy silane en solution aqueuse p.87-117

CHAPITRE II, Etude des réactions polymère-silane en solution . . p. 118-137

CHAPITRE III, La rétention du PVC sur la surface du mica traité avec un silane . . . . . p. 138-164

CHAPITRE IV, La cinétique d'adsorption des silanes AAPS et CVBS p. 165-180

CHAPITRE I

L'HYDROLYSE ET LA CONDENSATION DU γ-METHACRYLOXYPROPYLTRIMETHOXY SILANE EN SOLUTION AQUEUSE

INTRODUCTION

Il a été démontré que les composites renforcés de mica possèdent des propriétés mécaniques comparables aux composites à base de fibres de verre, après traitement avec des silanes comme agents de couplage (1). Dans les chapitres précédents, nous avons étudié divers aspects de l'adsorption des silanes sur la surface du mica. Les résultats obtenus nous ont démontré que l'adsorption de ce type de molécule est influencé, aux basses concentrations de silane, par le pH de la solution et par la concentration du silane.

Pour les aminosilanes (e.g. le CVBS ou "cationic vinylbenzylsilane"), l'adsorption est efficace sur un intervalle très large de pH à cause de leur hydrolyse. Plueddemann a obtenu un résultat semblable lors de la déposition de ce silane sur les fibres de verre (2).

Par contre, l'adsorption du γ-MPS (γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane) dépend énormément du temps alloué pour le processus d'hydrolyse, qui dépend à son tour du pH de la solution (p.43 et Fig. 1). Un court temps d'hydrolyse, avant l'addition du mica, conduit à une longue période d'induction avant la formation d'une première monocouche de silane sur le mica (Fig. 1.a), alors qu'un temps d'hydrolyse trop long inhibe complètement l'adsorption du silane (Fig. 1.c). L'hydrolyse du γ-MPS en solution aqueuse est donc un facteur déterminant qui régit la déposition de ce silane sur la surface du mica.

Shih et Koenig (3) ont étudié par spectroscopie Raman les modes de vibrations symétriques du lien Si-O dans le γ-MPS et ont constaté que la concentration du silane hydrolysé en milieu neutre atteint un maximum après environ 30 min d'hydrolyse et qu'elle décroît continuellement par la suite.

Daley et Rodriguez ont observé un temps d'hydrolyse d'environ une heure pour le γ-MPS en milieu acide; ils ont également constaté une diminution de la vitesse d'hydrolyse en présence de billes de verre (4). De plus, Johannson et ses collaborateurs (5) ont observé par RMN ^{1}H, une hydrolyse complète en milieu acide, seulement 3 à 4 min après que la solution de silane soit devenue limpide. Dans ces trois cas, et pour des expériences effectuées dans des conditions différentes, on constate des vitesses d'hydrolyse différentes. Il appert donc que le comportement du γ-MPS en milieu aqueux est relié au contrôle des deux paramètres suivants: le pH de la solution et la concentration initiale du silane.

Plus récemment, Pohl (6) a démontré que l'hydrolyse de différents alkyl trialkoxysilanes en solution diluée obéit à une cinétique de pseudo-ordre 1, catalysée en milieu acide ou basique. Par spectroscopie infrarouge, la première étape de l'hydrolyse, correspondant à la transformation du trialkoxysilane de départ en dialkoxysilanol, a été étudiée; les étapes subséquentes de l'hydrolyse sont habituellement beaucoup plus rapides (7). Dans une autre étude (8), Pohl et Osterholtz ont mesuré, par spectroscopie RMN ^{13}C, la vitesse de condensation des alkylsilanetriols; la cinétique de cette condensation, catalysée en milieu acide et basique, est d'ordre 2.

Ces résultats permettent de proposer une explication des phénomènes observés à la Figure 1. Le temps d'induction précédant la formation de la première monocouche dépend de la vitesse d'hydrolyse du silane (Fig. 1.a et 1.b); par contre, un temps d'hydrolyse trop long permet la polycondensation du silanetriol (9) et inhibe complètement la formation de monocouches sur le mica (Fig. 1.c), les oligomères n'étant pas efficaces comme agents de couplage.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures par spectroscopie RMN ^1H des vitesses d'hydrolyse et de condensation du γ-MPS en faisant varier le pH et la concentration de la solution de silane. Ces mesures ont permis de déterminer les conditions optimales de stabilité du silane et de contrôler sa déposition sur le mica.

PARTIE EXPERIMENTALE

Agent de couplage

Le γ-MPS, ou γ-méthacryloxypropyltriméthoxy silane, a été obtenu de la compagnie Union Carbide (A-174). Sa formule moléculaire est la suivante:

$$CH_2 = C(CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(CH_2)_3\ Si\ (OCH_3)$$

Il a été utilisé sans aucune purification.

Préparation des solutions

Pour préparer les solutions acides de pH≤3.0, nous avons ajouté à 2.00 mL de D_2O, les volumes d'acide acétique et de silane permettant d'obtenir le pH et la concentration désirés. Le temps zéro correspond au moment où le silane est ajouté à la solution acide. Pour préparer les solutions de 3.0<pH<7.0, nous avons d'abord ajouté à une fiole jaugée de 2.00 mL, de l'acétate de sodium et de l'acide acétique puis le volume a été complété avec du D_2O et nous avons ajouté le silane pour obtenir des concentrations finales en silane entre 0.042 et 0.42 M. Pour les solutions de pH = 7.0, nous avons simplement mélangé la quantité requise de silane avec 2.00 mL de D_2O.

Mesures cinétiques

Après avoir introduit environ 0.5 mL de la solution aqueuse de silane dans un tube RMN ^1H, une série de spectres a été enregistrée sur un appareil Bruker HX-90 ou Varian EM-360 A. Les déplacements chimiques ont été mesurés en utilisant le tétraméthysilane comme étalon externe.

Suivant une cinétique de réaction du premier ordre, la vitesse de réaction dC/dt est donnée par l'équation suivante:

$$-dC/dt = k_1 C \qquad (1)$$

$$-\ln C_t = k_1 t - \ln C_i \qquad (2)$$

De l'équation (1), on obtient l'équation (2) où C_i correspond à la concentration initiale du réactif, C_t à sa concentration au temps t, et k_1 est la constante de vitesse de la réaction. Le temps de demi-vie du réactif est donné par:

$$t_{\frac{1}{2}} = (\ln 2)/k_1 \qquad (3)$$

Les valeurs des constantes de vitesse pour la disparition de l'alkyl trialkoxysilane (Fig. 2.a) ont été déterminées, suivant l'équation (2), par la pente de $-\ln C_t$ en fonction de t; cette dernière valeur a été choisie comme le point médian de l'intervalle de temps nécessaire pour enregistrer le spectre du silane. Les coefficients de corrélation ainsi obtenus sont généralement ≥ 0.99. Les concentrations de silane non-hydrolysé ont été mesurées par l'intégration du pic du méthanol deutéré à 3.37 ppm (Fig. 3) relativement à l'intégration de ce pic lorsqu'elle devient constante: on suppose alors que l'hydrolyse est complète. On mesure ainsi la vitesse de l'hydrolyse de l'alkyl trialkoxysilane en alkyl silanetriol.

Suivant une cinétique de réaction du deuxième ordre, la vitesse de la réaction dC/dt est donnée par l'équation suivante:

$$-dC/dt = k_2C^2 \qquad (4)$$

$$1/C_t = 1/C_i + k_2t \qquad (5)$$

De l'équation (4), on obtient l'équation (5), où C_i correspond à la concentration initiale du réactif, C_t à sa concentration au temps t, et k_2 est la constante de vitesse de la réaction. Le temps de demi-vie ($t_{\frac{1}{2}}$) du réactif est donné par:

$$t_{\frac{1}{2}} = 1/(k_2C_i) \qquad (6)$$

Les valeurs des constantes de vitesse pour la disparition de l'alkyl silanetriol lors de la condensation (Fig. 2.b) ont été déterminées en mesurant, suivant l'équation (5), la pente de $1/[R\text{-}Si(OH)_3]$ en fonction de t; cette valeur a également été choisie comme le point médian de l'intervalle de temps nécessaire pour enregistrer le spectre du silane. Les coefficients de corrélation ainsi obtenus sont habituellement ≥0.99. Les concentrations de silane hydrolysé $[R\text{-}Si(OH)_3]$ sont calculées par la mesure relative de l'intégration du pic des protons vinyliques du silanetriol (6.13 et 5.70 ppm) (Fig. 3) par rapport à l'intégration du pic de ces mêmes protons vinyliques dans les oligomères (5.99 et 5.48 ppm) (Fig. 3). On mesure ainsi la vitesse de condensation du silanetriol en oligomères.

Mesure des espèces insolubles

Lors de la réaction de condensation du silanetriol (Fig. 2.b), un certain nombre des produits formés deviennent insolubles. Pour mesurer la quantité d'espèces insolubles, nous avons utilisé la RMN ^1H et procédé à partir des solutions préparées plus tôt pour les expériences de cinétique. Nous avons mesuré l'intégration totale des pics des protons vinyliques

(monomère et oligomères) par rapport à l'intégration du pic du méthanol deutéré lorsque l'hydrolyse est complète. Nous obtenons ainsi une mesure de la quantité des espèces demeurant en solution, seules les espèces solubles étant détectables par cette méthode. La quantité d'espèces précipitées est alors calculée par différence.

Technique de Lentz (9, 10)

La technique de Lentz a été utilisée pour piéger sous la forme d'éthers triméthylsilylés les groupements silanols libres des oligomères du γ-MPS. Il y a ainsi stabilisation de ces espèces condensées que nous analysons ensuite par spectroscopie pour en déterminer la structure. Suivant Lentz, nous avons mélangé, en agitant vigoureusement, 20 mL d'alcool isopropylique, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré, 14 mL d'hexaméthyldisiloxane et 20 g de glace. Cette solution a été ajoutée, lentement, à 20 mL d'une solution de γ-MPS hydrolysé pendant 280 min (pH = 2.5, 0.42 M), l'addition durant environ 15 min. Nous avons agité le mélange à la température ambiante pendant 1 heure, chauffé à 50°C pendant 15 min et séparé les deux phases (l'hexaméthyldisiloxane et les produits de condensation qui ont réagi se retrouvent dans la phase supérieure). Nous avons ajouté un peu d'éther éthylique à la phase organique, puis lavé avec de l'eau, et séché sur du $MgSO_4$. Nous avons alors recueilli, après évaporation sous pression réduite du solvant, 1.68 g d'une huile incolore. Nous avons analysé cette huile par spectroscopie de masse (HP 5995 A), par infrarouge (Beckmann IR 4250) et par RMN ^1H (Bruker HX-90).

RESULTATS

Hydrolyse et condensation du γ-MPS

La Figure 4 permet de constater la linéarité de la droite obtenue en portant en graphique de logarithme de la concentration de l'alkyl trialkoxysilane en fonction du temps [équation (2)]. La réaction d'hydrolyse possède donc une cinétique d'ordre 1. Ce comportement est similaire à celui observé auparavant par Pohl (6) avec d'autres silanes.

Le Tableau 1 indique une très forte dépendance de la constante de vitesse d'hydrolyse par rapport au pH de la solution. L'hydrolyse du silane est catalysée en milieu acide. Le temps de demi-vie de l'espèce non-hydrolysée passe de 46 X 10^3 s à pH = 7, à 140 s à pH = 3.5. A pH < 3.0, les mesures en RMN ^1H ne sont plus possibles, la vitesse de la réaction étant trop rapide.

Le Tableau 1 indique également qu'à pH = 7, l'effet de la concentration initiale de silane ne joue pas un grand rôle sur la vitesse d'hydrolyse du γ-MPS.

La Figure 5 permet de constater que la réaction de condensation du silanetriol procède par une cinétique d'ordre 2 puisqu'une droite est obtenue en portant en graphique l'inverse de la concentration du silane hydrolysé en fonction du temps [équation (5)]. Par RMN ^{13}C, Pohl (8) a également observé une cinétique d'ordre 2 pour la condensation de différents silanes, incluant le γ-MPS.

Le Tableau 2 indique que la constante de vitesse de condensation augmente avec la concentration initiale du silane, hydrolysé en milieu acide. Le temps de demi-vie du silanetriol passe de 3.8 X 10^5 s, à une

concentration de 0.042 M, à 2.0×10^4 s à 0.42 M. Il y a également augmentation de la vitesse de condensation en fonction du pH. La condensation du silanetriol est catalysée en milieu acide. A pH ≥ 7.0, la mesure de la vitesse de condensation du silanetriol par la méthode RMN n'est plus possible, cette réaction étant aussi rapide que la vitesse d'hydrolyse de l'alkyl trialkoxysilane.

Mesure des espèces insolubles

Il est intéressant de constater, au Tableau 3, qu'une certaine quantité des oligomères formés lors de la condensation du silanetriol deviennent insolubles dans la solution aqueuse. A une concentration de 0.126 M, après 1800 min de réaction à pH = 7, 25% de la quantité initiale de silane précipite sous forme d'oligomères insolubles, alors qu'à un pH de 2.7, aucun produit insoluble ne peut être décelé. A ce même pH de 2.7, une augmentation de la concentration initiale de γ-MPS jusqu'à 0.295 M conduit à 5% de précipitation.

Technique de Lentz

Le monomère (silanetriol) constituant la seule espèce présente en solution après l'hydrolyse du γ-MPS se condense lentement pour former un dimère, un trimère et ainsi de suite. Tous ces polysilanols sont instables et impossibles à isoler. Toutefois la technique de Lentz permet de stabiliser les groupements silanol libres en les piégeant sous la forme d'éthers triméthylsilylés. L'isolation des espèces condensées du γ-MPS devient alors possible ainsi que leur étude par spectroscopie.

Le Tableau 4 permet de constater que le rapport théorique sous les pics des protons vinyliques (5.58 et 6.14 ppm) sur les pics des protons des éthers triméthylsilylés pour les espèces condensées de faibles masses du γ-MPS est différent pour chacune de ces espèces. Seuls les trimère et tétramère cycliques présentent un rapport identique. L'utilisation de la technique de Lentz sur une solution concentrée de γ-MPS permet de recueillir, avec un rendement de 65%, un produit dont le rapport obtenu expérimentalement par RMN ^{1}H est de 0.215. Par comparaison avec les rapports théoriques du Tableau 4, ce résultat suggère une structure cyclique trimère ou tétramère pour cet oligomère du γ-MPS.

La fragmentation en spectroscopie de masse, telle que donnée au Tableau 5, suggère que le trimère cyclique est le produit majeur de cette fraction. Les fragments à m/e 207 et 366 correspondent à une scission médiane de la molécule. Ces résultats ne permettent toutefois pas d'exclure la présence du tétramère cyclique qui peut présenter une fragmentation analogue. Le pic parent à m/e 69 provient de la rupture du lien C-O de l'ester.

Ce résultat n'exclut toutefois pas la présence lors de la condensation des éthers triméthylsilylés du monomère et du dimère. Ces espèces ne peuvent cependant pas être décelées dans les produits obtenus de la réaction de Lentz, parce que, étant trop volatiles, elles disparaissent lors de l'isolation. Le Tableau 6 présente les vibrations caractéristiques en spectroscopie infrarouge du produit isolé, et le Tableau 7 la position des pics de résonance des hydrogènes en RMN ^{1}H.

DISCUSSION

La Figure 1 indique que l'adsorption du γ-MPS sur la surface du mica, à pH = 5.5, dépend du temps alloué à la réaction d'hydrolyse des fonctions alkoxyle. Les Figures 1.a, 1.b et 1.c correspondent, respectivement, à l'adsorption du silane après des temps d'hydrolyse de 300, 1500 et 5400 s. On constate la présence d'un temps d'induction avant la formation de la première monocouche. Si on additionne le temps d'hydrolyse précédant l'addition du mica à ce temps d'induction, des valeurs identiques, d'environ 3000 s, sont obtenues pour les expériences 1.a et 1.b.

Les raisons d'un tel comportement peuvent être expliquées par une étude de la cinétique d'hydrolyse du γ-MPS en solution aqueuse. Le Tableau 1 indique qu'à pH = 5.5 et à une concentration de 0.084 M en γ-MPS, le temps de demi-vie de l'espèce non-hydrolysée est de 3900 s. Nous pouvons constater la grande similitude entre cette valeur et celle mesurée lors de l'adsorption du γ-MPS sur le mica, soit environ 3000 s.

Ainsi, à pH = 5.5, l'hydrolyse du silane est relativement rapide ($t_{\frac{1}{2}}$ = 3900 s) et la déposition sur la surface du mica du silane hydrolysé suit immédiatement à 3000-4000 s. De plus, non seulement la condensation du silanetriol, qui dépend de la concentration de cette espèce en solution, est lente dans ces conditions ($t_{\frac{1}{2}}$ = 1.1 X 10^5 s), mais elle devient de plus en plus lente à mesure que le silane est adsorbé sur le mica (Tableau 2). Le temps d'induction, précédant l'apparition de la première monocouche, est lié au temps d'hydrolyse du silane et seul le silane hydrolysé peut réagir de façon efficace avec le mica.

Les résultats de la Figure 1.c ne peuvent, toutefois, s'expliquer entièrement par la cinétique de condensation du γ-MPS (Tableau 2). En effet, à une concentration de 0.084 M et à un pH de 5.5, le temps de demi-vie du silanetriol est de 1.1×10^5 s alors que l'inhibition de l'adsorption du γ-MPS est observée après un temps d'hydrolyse de 5400 s. Le processus de condensation joue toutefois un certain rôle. Le fait de laisser une période d'hydrolyse plus longue au silane, dans l'expérience décrite dans la Figure 1.c, permet l'hydrolyse complète du γ-MPS. Ainsi la concentration du silanetriol est plus élevée après 5400 s qu'elle ne l'était pour les expériences 1.a et 1.b car le silane hydrolysé ne peut être retiré de la solution par adsorption, avant l'addition du mica. Dans ce cas, la condensation du γ-MPS peut devenir plus rapide et ainsi inhiber la déposition du silane sur le mica.

Les Tableaux 1 et 2 indiquent que la stabilité maximum du γ-MPS hydrolysé en milieu aqueux est atteinte à des concentrations inférieures à 0.042 M en silane et en milieu acide, pour des pH situés entre 2.4 et 4.0. Une augmentation de la concentration du silane favorise la polycondensation du γ-MPS alors qu'une élévation du pH favorise en plus de la condensation du silane, un ralentissement de la vitesse d'hydrolyse. Plueddemann (9) a obtenu des résultats identiques lors de l'étude visuelle de la stabilité des solutions aqueuses de silanes, incluant le γ-MPS, possédant un groupement organofonctionnel neutre.

Nos résultats confirment donc que la stabilité d'un silane hydrolysé en milieu aqueux est nécessaire pour obtenir une bonne efficacité comme agent de couplage sur une surface inorganique. Les silanes neutres non-hydrolysés ne peuvent se lier sur la surface alors que l'on observe une perte

d'efficacité comme agent de couplage lorsqu'ils sont appliqués sous forme de polysiloxane (11, 12). Le silanetriol et les oligomères de faibles masses représentent les seules espèces possédant une bonne efficacité comme agent de couplage.

Le γ-MPS est très peu soluble dans l'eau sous sa forme trialkoxylée mais il devient soluble lors de l'hydrolyse, puis lentement il se condense pour donner des polysiloxanes insolubles. Le Tableau 3 donne la proportion d'oligomères insolubles en solution. Nous constatons qu'à une concentration de 0.126 M en γ-MPS et à pH = 7.0, il y a précipitation, après 1800 min , de 25% de la quantité initiale de silane, alors qu'à un pH de 2.7, on ne peut détecter d'espèces insolubles. Il y a deux explications possibles à ce phénomène: 1) les polysiloxanes formés à pH = 7.0 peuvent être de masses plus élevées qu'à pH = 2.7, donc moins solubles; 2) les polysiloxanes formés à ces deux pH peuvent avoir des masses analogues, mais leur solubilité peut changer en fonction du pH. Toutefois, Ishida (13) a démontré, par des études GPC des polysiloxanes formés par le γ-MPS à pH = 2.6 et 7.1, que les espèces formées à pH = 2.6 sont de masses beaucoup plus faibles que celles obtenues à pH = 7.1. Ainsi la masse des polysiloxanes formés lors de la condensation du γ-MPS varie en fonction du pH et on doit retenir l'explication 1, sans toutefois exclure entièrement l'explication 2.

Les Tableaux 4, 5, 6 et 7 se rapportent à une étude par la technique de Lentz (9, 10) qui consiste à piéger les intermédiaires silanols en solution aqueuse sous la forme de leurs éthers triméthylsilylés. On stabilise ainsi les produits d'hydrolyse du silane et il est possible de les analyser par les méthodes spectroscopiques courantes.

Nous obtenons expérimentalement pour l'espèce condensée du γ-MPS recueilli lors de la réaction de Lentz, un rapport d'intégration de 0.215 qui correspond dans le Tableau 4 à un trimère ou tétramère cyclique du γ-MPS. Les autres oligomères de faibles masses ont des rapports beaucoup trop faibles pour être considérés. Il est probable que la grande volatilité du monomère et du dimère ne permet pas de les conserver lors de l'évaporation sous pression réduite de la phase organique. Nous obtenons lors de cette condensation du γ-MPS à une concentration de 0.42 M, une transformation de 65% du silanetriol initial en ce ou ces produits.

Cette proposition de la présence d'un trimère ou tétramère cyclique lors de la condensation du γ-MPS est en accord avec plusieurs résultats de la littérature. En effet, Ishida (13) a observé, par GPC, un oligomère de faible masse lors de la condensation du γ-MPS en milieu acide et il a proposé comme structure possible, un tétramère. Brown, lors de l'étude des polycondensations en milieu aqueux du cyclohexanetriol (14) et du phénylsilanetriol (15) a identifié comme l'un des produits majeurs de la réaction de condensation, un tétrol tétramère cyclique de structure analogue à celui que nous proposons. De plus, Plueddemann (9), après avoir piégé les silanols par la technique de Lentz, a effectué une analyse GLC des produits de condensation d'une solution à pH = 2.0 de vinyltriméthoxysilane. Il a ainsi obtenu 30% d'un trimère et 13% d'un tétramère, sans toutefois faire de commentaires sur la structure de ces produits. Ces résultats suggèrent fortement l'existence des formes trimère et tétramère cycliques du γ-MPS. Le produit isolé dans ce travail possède donc l'une des deux structures décrites dans la Figure 6.

CONCLUSIONS

Contrairement aux aminosilanes, le γ-MPS présente une stabilité restreinte en solution aqueuse. Ses vitesses d'hydrolyse et de condensation dépendent fortement du pH de la solution aqueuse et le processus de condensation, de la concentration initiale en silane. Une faible vitesse d'hydrolyse, à pH = 5.5, conduit à des temps d'induction élevés lors de la déposition de ce silane sur le mica. A pH = 7.0, les polysiloxanes formés sont moins solubles et possèdent une masse molaire plus élevée que ceux formés à plus faible pH. Le produit majeur provenant de la condensation d'une solution concentrée de γ-MPS possède une structure cyclique trimère ou tétramère.

REFERENCES

1) H.S. Katz et J.V. Milewski, Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Reinhold, Toronto, 1978, Ch. 20.

2) E.P. Plueddemann et G.L. Stark, Mod. Plast., 54 (9), 102 (1977).

3) P.T.K. Shih et J.L. Koenig, Materials Sci. and Eng., 20, 137 (1975).

4) L.R. Daley et F. Rodriguez, Polym. Eng. Sci., 9, 428 (1969).

5) O. Johannson, F. Stark, R. Baney et al., AFML TR 65 303-pt 1, sept. (1965).

6) E.R. Pohl, Proc. 38th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Inst., SPI, Section 4-B (1983).

7) K.J. McNeil, J.A. Di Caprio, D.A. Walsh et R.F. Pratt, J. Am. Chem. Soc., 102, 1859 (1980).

8) E.R. Pohl et F.D. Osterholtz, Polymer Preprints, 24 (1), 200 (1983).

9) E.P. Plueddemann, Proc. 24th Annual Tech. Conf., Reinforced Plastics/ Composites Div., SPI, Section 19-A (1969).

10) C.W. Lentz, Inorg. Chem., 3, 574 (1964).

11) E.P. Plueddemann, Composite Materials, Interfaces in Polymer Matrix Composites vol. 6, 173 (1974).

12) H.A. Clark et E.P. Plueddemann, Mod. Plast., 40 (6), 133 (1963).

13) H. Ishida, J.D. Miller et K. Hoh, NRCC, Polymer Composites, sous presse.

14) J.F. Brown, Jr. et L.H. Vogt, Jr., J. Am. Chem. Soc., 87, 4313 (1965).

15) J.F. Brown, Jr., J. Am. Chem. Soc., 87, 4317 (1965).

Tableau 1

HYDROLYSE DU γ-MPS

$$R\text{-}Si\ (OCH_3)_3 \xrightarrow[k_1]{D_2O} R\text{-}Si\ (OH)_3$$

pH	Concentration initiale (M) $X10^2$	k_1 (s^{-1})	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)
7.0	4.2	$8.6 \cdot 10^{-6}$	$8.1 \cdot 10^{4}$
7.0	8.4	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{4}$
7.0	12.6	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{4}$
7.0	16.8	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{5}$
5.5	8.4	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{3}$
3.5	8.4	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{2}$

Tableau 2

CONDENSATION DU γ-MPS

$$R\text{-}Si(OH)_3 \xrightarrow[k_2]{D_2O} \text{oligomères}$$

pH	Concentration initiale (M) X 10	k_2 ($M^{-1}\ s^{-1}$) X 10^5	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)
2.8	0.42	1.3	$3.8 \cdot 10^6$
2.7	1.26	2.8	$2.8 \cdot 10^5$
2.5	2.95	3.3	$1.0 \cdot 10^5$
2.4	4.21	12.0	$2.0 \cdot 10^4$
3.5	0.84	5.5	$2.2 \cdot 10^5$
5.5	0.84	10.5	$1.1 \cdot 10^5$

Tableau 3

OLIGOMERES INSOLUBLES DANS LES SOLUTIONS

DE γ-MPS

pH	Concentration initiale M X 10	Temps (min) X 10^{-3}	% d'espèces insolubles
2.5	2.95	1.8	5.0
2.7	1.26	1.8	0.0
7.0	1.26	1.8	25

Tableau 4

INTEGRATION RELATIVE CALCULEE EN RMN ^1H DES DIFFERENTES ESPECES TRIMETHYLSILYLEES DE FAIBLES MASSES DERIVEES DU γ-MPS

Espèce	Rapport théorique*
Monomère	0.074
Dimère	0.111
Trimère	0.133
Tétramère	0.148
Pentamère	0.159
Trimère cyclique	0.222
Tétramère cyclique	0.222

*Rapport de la surface sous les pics des protons vinyliques (5.58 et 6.14 ppm) sur la surface sous les pics des protons des éthers triméthylsilylés (0.12 ppm).

Tableau 5

FRAGMENTATION DU PRODUIT CYCLIQUE EN SPECTROSCOPIE DE MASSE

m/e	%	Formule brute	Fragment
69	100	C_4H_5O	$CH_2=C(CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot$
73	44	C_3H_9Si	$\cdot Si(CH_3)_3$
127	18	$C_7H_{11}O_2$	$CH_2=C(CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_3\cdot$
149	22	$C_3H_9O_3Si_2$	$R^1O\,Si(\overset{O\cdot}{\diagup})(\diagdown O\cdot)$
207	41	$C_6H_{15}O_4Si_2$	$R^1O\diagdown\ \diagup(CH_2)_3O\cdot$ $\cdot O\text{-}Si\text{-}O\cdot$
208	10	———	———
365	28	———	———
366	10	$C_{12}H_{30}O_5Si_4$	$\cdot Si\text{-}O\text{-}Si\cdot$ $\cdot O(CH_2)_3\ \ OR^1\ \ R^1O\ \ (CH_2)_3O\cdot$

$R^1 \equiv -Si\ (CH_3)_3$

Tableau 6

BANDES DE VIBRATIONS INFRAROUGE

DU PRODUIT CYCLIQUE

ν (cm^{-1})	Assignation
3090	$C=CH_2$
2950	———
2920, 2885	$C=CH_2$
1720	C=O
1638	$C=CH_2$
1450	$CH_2=C\ (CH_3)$
1400	$C=CH_2$
1320	———
1295, 1160	C-O (ester)
1250	$Si\ CH_3$
1110, 1045	Si-O
980	———
935	———
900	$C=CH_2$
840	———
752	$Si-CH_2$

Tableau 7

RMN ^1H DU PRODUIT CYCLIQUE

Déplacement chimique δ (ppm)	Intégration	Nombre de protons	Assignation
6.14	10	1	$CH_2=$
5.58	10	1	$CH_2=$
4.13	20	2	$-OCH_2-$
1.96	29	3	$=C(CH_3)-$
1.78	19	2	$-CH_2\underline{CH_2}CH_2-$
0.61	22	2	$-CH_2Si-$
0.12	93	~9	CH_3Si-

LEGENDE DES FIGURES

Fig. 1. Effet du temps d'hydrolyse, avant l'addition du mica, sur la cinétique d'adsorption du γ-MPS, à un pH de 5.5 (a-300 s d'hydrolyse, b-1500 s d'hydrolyse, c-5400 s d'hydrolyse). La concentration initiale en silane de la solution aqueuse était de 0.025 g de silane/100 mL H_2O; le rapport en poids de silane sur le mica était de 0.5 g de silane/100 g de mica. (partie I, chapitre 2, page 58)

Fig. 2. Hydrolyse et condensation du silane.

Fig. 3. Spectre RMN ^1H du γ-MPS.

a) γ-MPS non-hydrolysé (CDCLz/TMS).

b) γ-MPS hydrolysé (silanetriol) (D_2O/AcOH), la concentration initiale du silane était 0.42 M et le pH de la solution de 2.4. Le temps d'hydrolyse est de 30 min.

c) γ-MPS hydrolysé et partiellement condensé (D_2O/AcOH), la concentration initiale du silane était de 0.42 M et le pH de la solution de 2.4. Le temps d'hydrolyse est de 270 min.

Fig. 4. Cinétique de l'hydrolyse du silane. La concentration initiale du silane était de 0.084 M et le pH de la solution de 5.5. Les deux expériences ont été effectuées dans des conditions identiques.

Fig. 5. Cinétique de condensation du silane. La concentration initiale du silane était de 0.421 M et le pH de la solution de 2.4.

Fig. 6. Structures des éthers triméthylsilylés du trimère cyclique et du tétramère cyclique provenant de la réaction de condensation du γ-MPS hydrolysé.

FIGURE 1

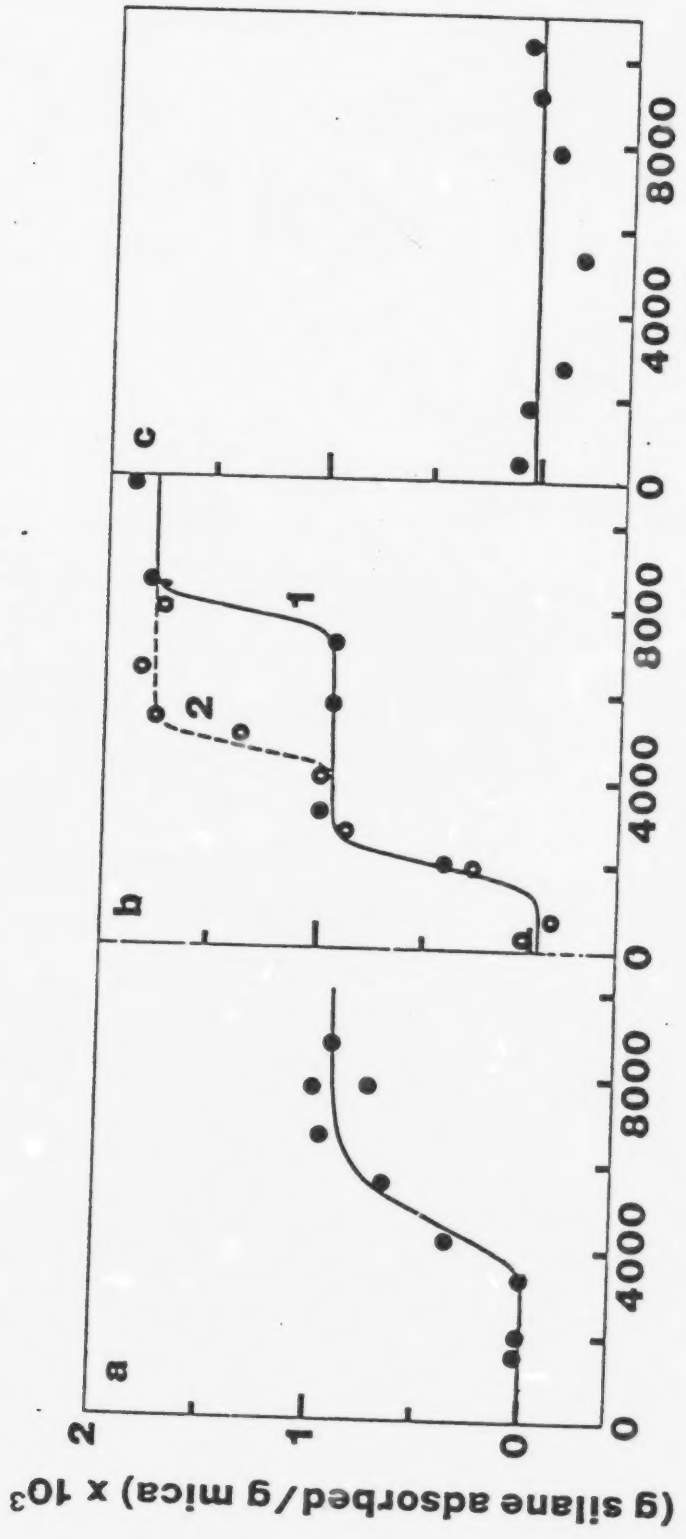


FIGURE 2

γ-MPS $\equiv$ R-Si $(OCH_3)_3$ $\qquad$ $R \equiv CH_2 = C(CH_3)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O(CH_2)_3-$

HYDROLYSE

$$R\text{-}Si(OCH_3)_3 \xrightarrow[H+]{D_2O} R\text{-}Si(OH)_3 \qquad \text{(SILANE TRIOL)} \qquad \text{(a)}$$

CONDENSATION

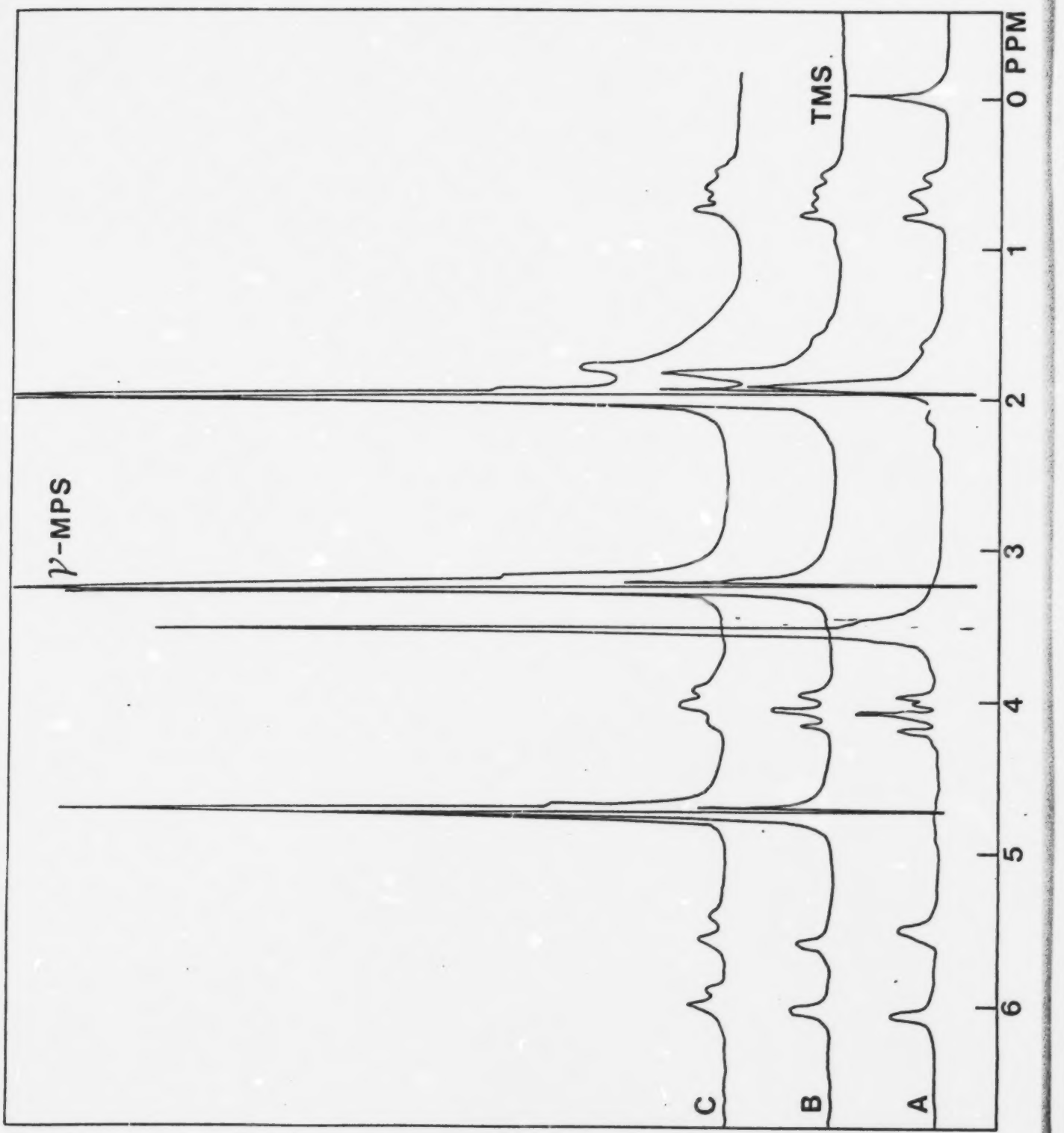
$$R\text{-}Si(OH)_3 \xrightarrow[H+]{D_2O} \underbrace{R\,Si(OH)_2\text{-}O\text{-}Si(OH_2)\,R}_{\text{DIMERE}} \rightarrow \text{OLIGOMERES} \qquad \text{(b)}$$

TECHNIQUE DE LENTZ

$$R^1{}_3\text{-}Si\text{-}OH + (CH_3)_3\,Si\text{-}O\text{-}Si\text{-}(CH_3)_3 \xrightarrow{H+} R^1_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3 \qquad \text{(c)}$$

SILANOL $\qquad$ HEXAMETHYLDISILOXANE $\qquad$ ETHER TRIMETHYLSILYLE

FIGURE 3



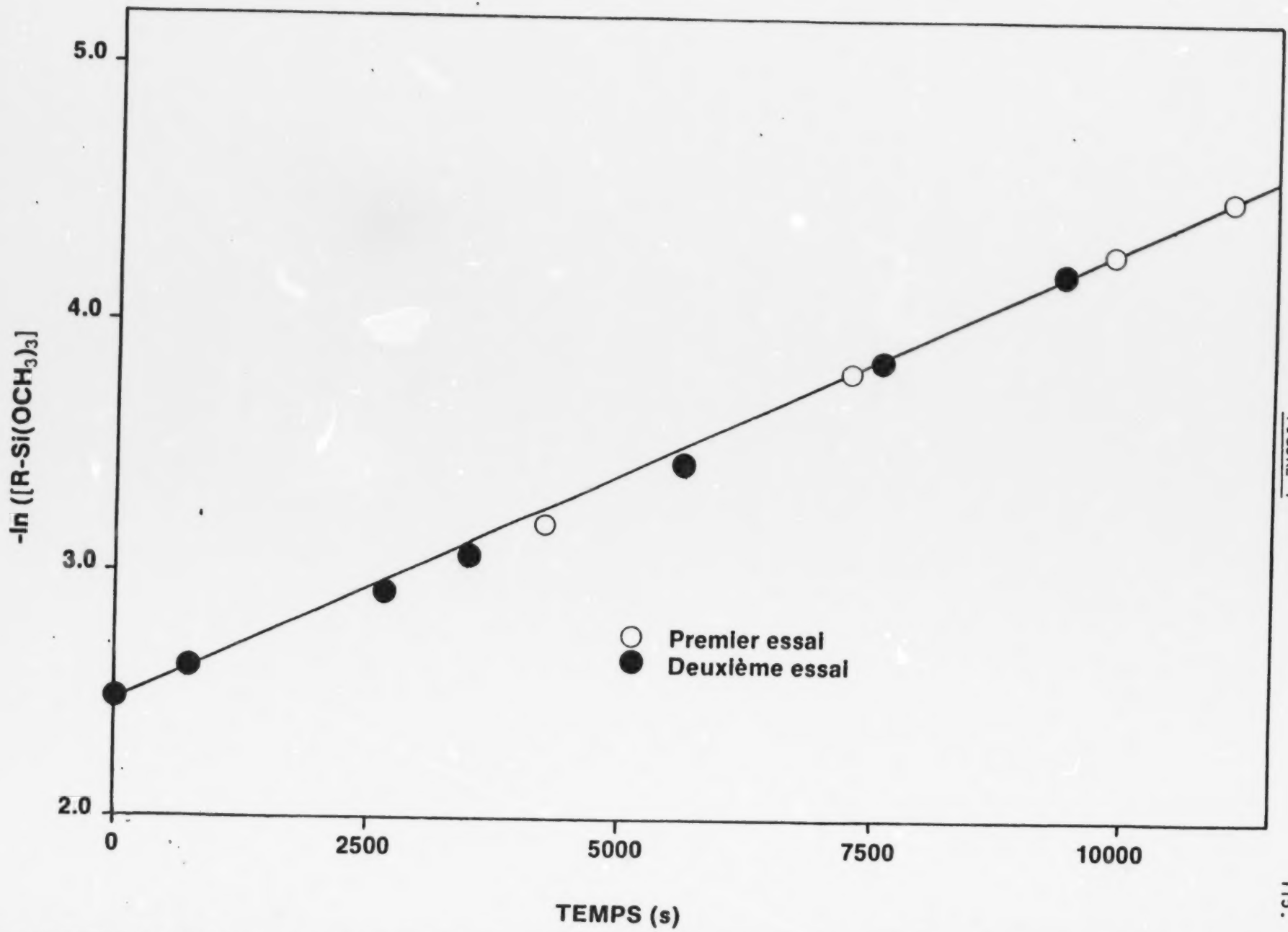

5.0
4.0
3.0
2.0
-ln ([R-Si(OCH3)3]
0
2500
5000
7500
10000
TEMPS (s)
Premier essai
Deuxième essai

FIGURE 4

FIGURE 5

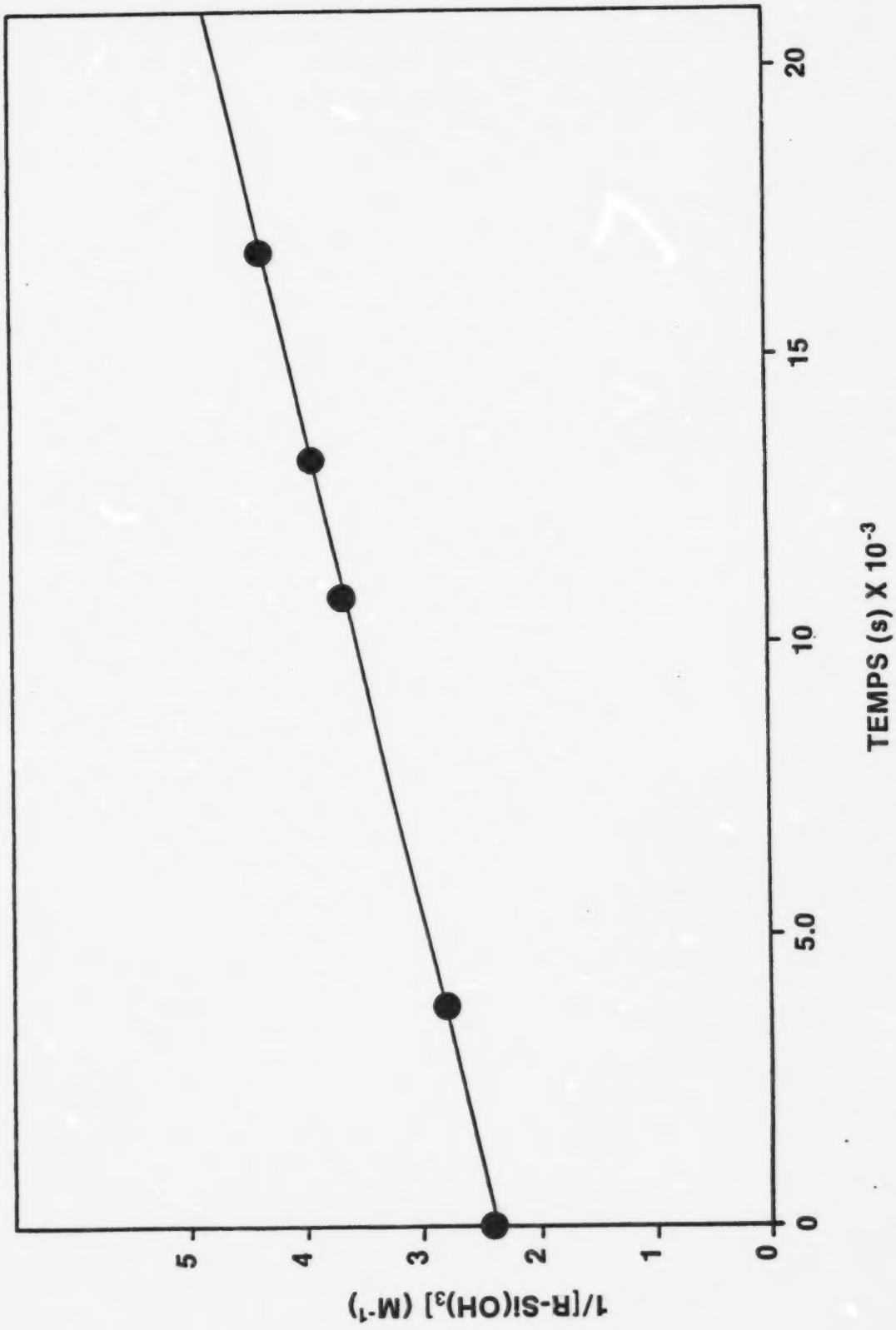
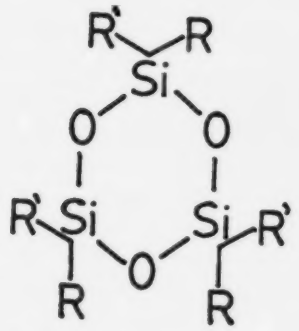
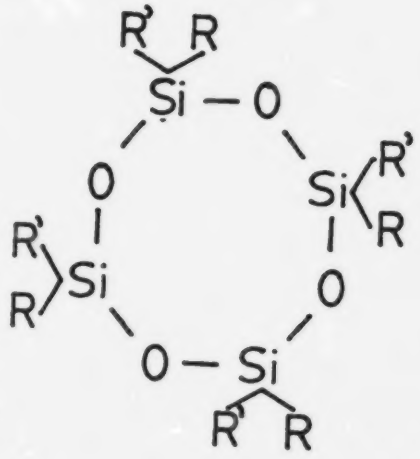


FIGURE 6

TRIMERE CYCLIQUE



TETRAMERE CYCLIQUE



$R \equiv -O\ Si\ (CH_3)_3$

$R^1 \equiv -(CH_2)_3\text{-}O\text{-}CO\ (CH_3) = CH_2$

CHAPITRE II

ETUDE DES REACTIONS

POLYMERE-SILANE EN SOLUTION

INTRODUCTION

Le rôle exact des silanes comme agent de couplage lors de leur utilisation dans les matériaux composites a été le sujet de très nombreuses discussions. Il est cependant admis que la présence d'un silane à l'interface polymère/silicate accroît les propriétés mécaniques du composite formé par ces deux matériaux.

Le mécanisme d'adhésion entre les polymères thermodurcissables et les silanes est bien connu: si le groupe organofonctionnel du silane est choisi adéquatement, il réagit chimiquement et forme des liens covalents avec le polymère (1). Les performances du composite ainsi formé sont, en général, directement reliées au degré de réactivité entre le groupement organique du silane et le polymère (2). Pour des polymères thermoplastiques réactifs, on observe un comportement identique, i.e. le polychlorure de vinyle réagit chimiquement avec les groupements organofonctionnels des aminosilanes (1).

Le mécanisme d'adhésion des silanes sur les polymères thermoplastiques non-réactifs est moins bien compris. La présence d'une liaison chimique entre le silane et le polymère n'a jamais été observée (1), même si l'addition de silanes permet un renforcement des composites formés (3). Des mesures indirectes, visant à déterminer la présence de réactions chimiques entre les thermoplastiques non-réactifs et les silanes, ont été effectuées par différents auteurs (4-6). La méthode généralement utilisée consiste en l'extraction prolongée avec un solvant organique des composites formés entre un polymère et un matériau inorganique recouvert de silane. On observe ainsi une petite quantité de polymère demeurant sur la surface inorganique après

extraction et ce polymère est souvent considéré comme étant lié chimiquement au silane. Ces résultats peuvent toutefois être interprétés différemment de telle sorte que différentes théories ont été proposées en faisant l'hypothèse d'une adhésion en l'absence de liens chimiques (2, 5-7).

Nous avons effectué, au chapitre 3 de la première partie de ce rapport, l'analyse des quantités de polystyrène (PS) retenues fortement sur la surface du mica traité avec les silanes Z-6020 et Z-6032. Cette étude a cependant donné lieu à une constatation étonnante: il semble qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser un agent de couplage comportant une double liaison en bout de chaîne (silane Z-6032) pour obtenir une bonne rétention du PS sur le mica. En effet, nous avons constaté que le silane Z-6020, qui ne porte pas de double liaison, permet la rétention d'une plus grande quantité de PS sur le mica que le silane Z-6032. Ces résultats suggèrent que les réactions chimiques d'homopolymérisation du silane et/ou de copolymérisation du silane et du polymère, qui devraient être favorisées par la présence de groupements vinyle, ne constituent pas les seuls facteurs expliquant le couplage entre le PS et le silane.

Dans ce travail, des mesures ont été effectuées pour déterminer, s'il y a lieu, la nature de la liaison chimique entre le PS et le silane. Nous avons conduit, en solution, des réactions entre les silanes Z-6020 et Z-6032 et leurs analogues et le PS, en absence de mica. Par spectroscopies infrarouge et RMN ^{1}H, nous avons analysé le PS et les polysiloxanes résultants de ces réactions. Des réactions, en solution, entre le polychlorure de vinyle (PVC) et un produit analogue au silane Z-6020 ont aussi été effectuées pour vérifier le type de liens chimiques formés lors de la réaction entre le

groupement organofonctionnel d'un aminosilane avec un polymère thermoplastique réactif polychloré. L'utilisation de produits analogues aux silanes Z-6020 et Z-6032 est justifiée par le fait que ces silanes, à la température utilisée (190°C) lors des réactions avec le PS, se condensent pour former des polysiloxanes. Les produits analogues choisis ne possédant aucun groupement alkoxysilane, le processus de polycondensation a ainsi été évité.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les silanes

Le AAPS ou N-β-aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane et le CVBS ou monochlorhydrate du N-β-(N'-p-vinylbenzyl) aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane ont été obtenus de la compagnie Dow Corning (numéros Z-6020 et Z-6032 respectivement). Leurs formules moléculaires sont les suivantes:

AAPS $NH_2 (CH_2)_2 NH (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3$

CVBS $CH_2 = CH (C_6H_4) CH_2NH (CH_2)_2 NH (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3 \cdot HCl$

Ils ont été utilisés sans aucune purification. Le silane Z-6032 a été reçu en solution dans le méthanol (40%).

Les polymères

Le polystyrène (PS) utilisé provient de la compagnie Pressure Chemical (masse molaire = 2 kg. mol^{-1}, Mp/Mn = 1.06, lot no. 61222).

Le polychlorure de vinyle (PVC) utilisé provient de la compagnie Shawinigan Chemical. Sa masse molaire moyenne en poids (Mp) est de 80 kg. mol^{-1}.

Les produits analogues des silanes

Le p-vinyltoluène a été obtenu de la compagnie ICN Pharmaceuticals Inc. (lot: 13871). Il a été utilisé sans aucune purification.

Le N-β-aminoéthylpropylamine a été synthétisé d'après la méthode décrite par Woodburn (8). Une solution de 10.25 g (0.05 mole) de bromoéthylamine dans 10 mL d'eau est additionnée à une solution aqueuse à 25% de n-propylamine (20.5 mL, 0.25 mole dans 45 mL d'eau). Le mélange résultant est doucement porté à reflux pendant 12 h. Nous laissons le tout revenir à la température ambiante et nous ajoutons du NaOH jusqu'à ce que sa dissolution devienne très lente. La solution se sépare en deux phases lorsqu'elle devient alcaline; nous retirons alors la phase supérieure, et la phase alcaline est extraite avec l'éther (2 X 100 mL). La phase supérieure est combinée avec les extraits organiques, qui sont séchés sur du $MgSO_4$, filtrés et évaporés sous pression réduite. Nous recueillons un liquide jaunâtre qui est distillé. Nous récupérons ainsi 5.1 g (49%) de N-β-aminoéthylpropylamine.

Les réactions polystyrène-silane

En milieu anhydre, 1.0 g de PS est dissous dans 25 mL de décaline; 0.4 mL de silane Z-6020 ou 1.0 mL de silane Z-6032 est ajouté. Nous chauffons à reflux pendant environ 120 min à 190°C. Pour isoler le PS, la solution est filtrée (pour retirer les polysiloxanes insolubles) et lavée avec du méthanol pour retirer le silane n'ayant pas réagi. Nous distillons sous vide la décaline et nous recueillons ainsi le PS. Le polymère est dissous dans le $CDCl_3$ et nous enregistrons un spectre de RMN ^1H sur un appareil

Bruker HX90 ou Varian EM 360A. Les déplacements chimiques ont été mesurés à partir du tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Beckmann IR 4250 à partir de films minces du polymère.

Pour isoler les polysiloxanes insolubles, le solide filtré précédemment a été récupéré, lavé avec le THF, le méthanol et le benzène et séché ensuite à la température ambiante. Un spectre infrarouge a été enregistré après avoir formé une pastille avec le polysiloxane et du KBr.

Les réactions polystyrène - produit analogue des silanes

L'utilisation de produits analogues aux silanes Z-6020 et Z-6032 a été nécessaire pour vérifier la réactivité des groupements organofonctionnels de ces silanes avec le PS en absence des groupements alkoxysilane. Nous avons ainsi pu éviter la polycondensation du silane en polysiloxane.

En milieu anhydre, 1.0 g de PS est dissous dans 25 mL de décaline et 0.5 mL de N-β-aminoéthylpropylamine (APA) ou de p-vinyltoluène (VT) est ajouté. Nous chauffons à reflux pendant environ 120 min à 190°C. Pour isoler le PS, la solution est lavée avec du méthanol pour retirer le produit analogue n'ayant pas réagi et nous utilisons ensuite la procédure décrite précédemment pour les réactions polymère-silanes. Dans les réactions où nous avons ajouté au mélange réactionnel du peroxyde de benzoyle, 0.15% en poids de peroxyde était ajouté à la solution de décaline avant le chauffage.

La réaction PVC - produit analogue au silane Z-6020

1.0 g de PVC est dissous dans 50 mL de THF (séché et purifié par

distillation); 0.5 mL de APA est ajouté et nous chauffons la solution à reflux (64°C) pendant 48 h. Pour isoler le PVC, de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel et le précipité formé est filtré, lavé avec de l'acétone et du méthanol et séché à la température ambiante (le PVC recueilli est de couleur jaune, indiquant une modification de sa structure). Un film de PVC a ensuite été fabriqué et un spectre infrarouge a été enregistré. Aucun spectre de RMN ^1H n'a été fait.

RESULTATS

Les réactions polystyrène-silane

L'analyse des spectres en RMN ^1H des silanes Z-6020 et Z-6032 (Figures 1 et 2) indique que les deux silanes non-hydrolysés présentent des adsorptions à 3.58 et 3.60 ppm correspondant aux protons des groupements alkoxyle (méthoxyle) attachés à l'atome de silicium, et à 2.75 et entre 2.5 et 3.2 ppm correspondant aux hydrogènes sur les carbones en α des atomes d'azote. Ces signaux possèdent des déplacements chimiques différents de ceux du PS et de la décaline. Par conséquent, la présence de ces bandes caractéristiques des silanes dans le PS récupéré des réactions thermiques de 2 h dans la décaline serait un bon indice de liaisons chimiques entre les deux produits. Le silane Z-6032 présente, en plus des résonances déjà mentionnées, celles d'un groupement vinyle à 6.80, 5.77 et 5.29 ppm et celle du cycle aromatique à 7.40 ppm.

Un chauffage à reflux dans la décaline (190°C) des silanes Z-6020 et Z-6032 montre que le silane Z-6032 ne donne lieu à aucun résidu soluble, la totalité du silane est condensée en polysiloxane après 2 h de traitement.

Le silane Z-6020, par contre, présente, en plus d'un produit de condensation insoluble, un résidu soluble possédant des groupements silanol libres (6.45 et 4.33 ppm) et un méthoxyle (3.57 ppm), ce qui suggère un polysiloxane de faible masse molaire. L'addition de D_2O à ce composé provoque l'hydrolyse de la fonction méthoxyle; il y a alors déplacement, comme dans le cas de l'hydrolyse du γ-MPS (chapitre 1, 2^e partie), de la résonance de ce méthoxyle de 3.57 à 3.37 ppm. Cette dernière absorption est caractéristique de la présence du méthanol deutéré qui est le produit résultant de l'hydrolyse des fonctions méthoxyle dans le D_2O. Une disparition partielle des signaux appartenant aux hydrogènes des groupements silanol à 6.45 et 4.33 ppm est aussi observée.

La Figure 3 indique très peu de changements en RMN ^1H du spectre du PS isolé lors des réactions avec les silanes par rapport à celui du polystyrène de référence. Nous n'observons l'apparition d'aucun signal caractéristique des silanes; seules des traces de décaline autour de 1 ppm modifient légèrement la forme des adsorptions ainsi que leur intensité relative. L'utilisation de la décaline comme solvant, pour obtenir une température de réaction autour de 190^oC, amène donc ce problème lors de l'isolation du PS. La décaline étant très peu volatile, il est difficile de l'éliminer totalement par distillation sous vide.

En spectroscopie infrarouge, parmi les bandes de vibration des silanes Z-6020 et Z-6032, celles à rechercher dans le spectre du PS, après les réactions silane-polymère, proviennent du lien N-H autour de 3300 et 1600 cm^{-1}, ainsi que du lien Si-O autour de 1100 cm^{-1}, cette dernière étant très intense. La bande du groupement vinyle à 1627 cm^{-1} peut aussi

être observée dans le spectre du silane Z-6032 pour vérifier si le traitement thermique modifie ce groupement organofonctionnel.

La spectroscopie infrarouge confirme donc les résultats précédemment obtenus en RMN ^{1}H; aucune bande de vibration caractéristique des silanes n'est observée dans le spectre du polymère. Les pics d'absorption du PS ne subissent aucun déplacement significatif, ni changement d'intensité. Aucune trace de liaison chimique entre le PS et le silane n'est donc détectée par cette méthode.

Les polysiloxanes provenant de la condensation des silanes dans le milieu réactionnel ont été isolés et analysés par spectroscopie infrarouge pour vérifier la présence éventuelle de liens chimiques entre cette espèce et le PS. Ainsi, avec le silane Z-6020, nous constatons que les spectres du polysiloxane isolé lors de la réaction du PS avec le silane et lors de la condensation du silane, sans polymère, dans la décaline à 190°C sont identiques. Aucune trace des bandes caractéristiques du PS n'est observée. La seule différence entre ces deux espèces provient de l'élargissement de la bande du lien Si-O autour de 1100 cm^{-1} qui est causé par une variation de la masse molaire des polysiloxanes. Le silane Z-6032, par contre, donne une espèce condensée qui présente, lors de sa réaction avec le PS, une bande de vibration à 750 cm^{-1} appartenant au polymère. Une extraction de 24 h au tétrahydrofuranne de ce polysiloxane permet d'éliminer complètement du spectre infrarouge cette bande de vibration, ce qui confirme que le PS n'était pas lié chimiquement au silane condensé. Toutefois, l'extraction modifie légèrement le spectre infrarouge du polysiloxane, ce qui laisse supposer que les espèces de faibles masses

molaires, plus solubles dans le THF, sont entraînées par le solvant. Un fait intéressant: le groupement vinyle est toujours présent dans l'espèce polysiloxane du silane Z-6032 (bande de vibration autour de 1640 cm^{-1}).

Les réactions polystyrène - composé analogue aux silanes

L'analyse des spectres en RMN ^1H des composés analogues des silanes Z-6020 et Z-6032 indique l'absence de la résonance des fonctions méthoxyle des silanes à 3.58 ppm. Nous avons conservé uniquement le groupement organofonctionnel des silanes étudiés; le groupement diamine pour le silane Z-6020 et vinyle pour le silane Z-6032. L'analogue du silane Z-6032, le p-vinyltoluène (VT), est instable à une température de 190°C et il y a disparition des résonances du groupement vinyle à 6.67, 5.60 et 5.12 ppm (cette dernière bande ne disparaît pas totalement toutefois). Ce résultat suggère la polymérisation de ce produit.

En RMN ^1H, aucun changement dans les pics de résonance du PS isolé après réaction avec les analogues des silanes Z-6020 (APA) et Z-6032 (VT) n'est observé, et ceci même en présence de peroxyde. Pour les réactions entre le PS et le p-vinyltoluène, la résonance à 2.27 ppm qui apparaît dans le spectre du PS provient de la polymérisation du p-vinyltoluène, tel que nous l'avions observé plus tôt. Ainsi, lors de l'isolation du PS il est impossible de séparer la petite quantité de polyvinyltoluène formée durant le traitement thermique avec le PS.

Des résultats comparables à ceux obtenus auparavant par RMN ^1H sont constatés par spectroscopie infrarouge. Le p-vinyltoluène polymérise à 190°C et présente une disparition de toutes les bandes infrarouge du

groupement vinyle (3080, 1630 et 903 cm^{-1}). Le PS isolé des réactions polymère-analogue ne présente aucun changement dans ses bandes de vibration; l'addition de peroxyde au mélange réactionnel n'est guère plus efficace. Dans ce dernier cas, seul un léger déplacement de la bande autour de 700 cm^{-1} est observé. Le PS récupéré de la réaction avec le VT présente des bandes de vibration à 1511 et 813 cm^{-1} qui appartiennent au polyvinyltoluène provenant de la polymérisation à 190° du VT.

La réaction PVC - produit analogue au silane Z-6020

La Figure 4 confirme la réactivité du PVC avec les amines. Un chauffage à reflux dans le THF (64°C) du PVC avec le N-B-aminoéthylpropylamine (APA) permet d'observer une réaction chimique entre ces deux produits. Il y a apparition dans le spectre infrarouge du PVC (Figure 4) des bandes de vibration correspondant aux liaisons N-H, à 3280 et 1600 cm^{-1}. Lorsque le temps de réaction passe de 16 à 48 h, une nouvelle bande à 1660 cm^{-1} est observée, indiquant soit la présence de liens doubles provenant de la dégradation du PVC par élimination de molécules de HCl, soit la présence de liens imine (-C=N-). Un chauffage à reflux du PVC dans le THF pendant 48 h ne modifie pas son spectre infrarouge et s'il y a dégradation du PVC dans le milieu réactionnel, cette réaction est causée par la présence de l'amine et non par le chauffage.

DISCUSSION

Nos observations expérimentales peuvent se résumer ainsi:

a) Aucune réaction chimique n'est détectée entre le PS et les silanes Z-6020 et Z-6032 à une température de 190°C en

spectroscopie de RMN ^1H et infrarouge.

b) Le remplacement des silanes par leurs analogues, le N-β-amino-éthylpropylamine et le p-vinyltoluène, lors des réactions avec le PS donne le même résultat: aucune réaction avec le PS. L'addition de peroxyde n'apporte aucun changement.

c) Les silanes Z-6020 et Z-6032, chauffés à 190°C, sont instables et polymérisent rapidement pour donner des polysiloxanes qui ne réagissent pas avec le PS.

D'autre part, les résultats déjà présentés dans ce rapport (chapitre 3, partie I) indiquent qu'un traitement thermique à 170° ou 250°C permet la rétention d'une plus grande quantité de PS sur le mica traité avec le silane Z-6032. L'addition d'un peroxyde apporte un effet similaire. Si le polymère retenu réagissait chimiquement avec le silane, une élévation de la température et l'addition de peroxyde augmenteraient le nombre de liens chimiques entre le PS et le silane et permettraient ainsi, si le nombre de liaisons est suffisamment élevé, la détection par spectroscopie d'une liaison chimique entre ces deux espèces. Les résultats expérimentaux ne conduisent pas à l'observation de liens entre le PS et les silanes Z-6020 et Z-6032. Les spectres infrarouge et de RMN ^1H du PS isolé de ces réactions demeurent inchangés par rapport aux spectres du PS de référence.

L'utilisation de produits analogues aux silanes Z-6020 et Z-6032 confirme l'absence de réactions chimiques entre le PS et le groupement organofonctionnel des silanes (des fonctionnalités diamine pour le silane Z-6020 et vinyle pour le silane Z-6032). Par conséquent, l'adhésion entre

le PS et les silanes Z-6020 et Z-6032 dans les composites mica-silane-PS ne dépend pas d'une liaison chimique entre les deux espèces. Le fait que le silane Z-6020 soit plus efficace pour retenir le PS à la surface du mica que le silane Z-6032 n'est pas lié à la plus grande réactivité du groupement organofonctionnel du silane Z-6020 avec le polymère. De plus, comme aucunes traces de copolymérisation entre le silane Z-6032 et le PS ne peuvent être observées, la présence d'un groupement vinyle sur le silane ne sert pas au couplage chimique avec le polymère.

Par contre, une homopolymérisation des groupements vinyle du silane Z-6032 peut jouer un rôle dans le mécanisme de couplage polymère-silane. En effet, le polysiloxane formé par la condensation du silane Z-6032 présente une bande de vibration en infrarouge à 1645 cm^{-1} indiquant la présence du groupement vinyle. Or les silanes déposés sur le mica ont été traités (chapitre 1, partie I) pendant 15 à 20 min à 140°C pour que le mécanisme de condensation des silanols en polysiloxane soit complet. C'est donc sous la forme de polysiloxane que les silanes sont retenus sur la surface (9). Comme les groupements vinyle sont peu altérés par un traitement à 190°C, température à laquelle le silane Z-6032 se condense en polysiloxane, ils demeurent donc disponibles pour compléter, par exemple par une réaction d'homopolymérisation à plus haute température ou catalysée par un peroxyde, le mécanisme d'adhésion entre le silane et le polymère dans les composites mica-silane-PS.

Par contre, le PVC réagit chimiquement avec les groupements amine du produit analogue au silane Z-6020 (APA). Les bandes de vibration infrarouge du PVC à 3280 et 1600 cm^{-1} indiquent que la liaison provient de la

substitution (équation 1) d'un atome de chlore du polymère par une fonction amine. Il y a ainsi couplage chimique entre la résine et le groupement

$$R - \ddot{N}H_2 + R^1 - Cl \longrightarrow R - NH_2^+ \; Cl^- - R^1 \qquad (1)$$

organofonctionnel aminé d'un silane.

CONCLUSIONS

La formation de liaisons chimiques entre le PS et les silanes Z-6020 et Z-6032, ainsi qu'avec leurs analogues, lors d'une réaction en solution dans la décaline à 190°C, n'a pu être observée par l'analyse des spectres infrarouge et de RMN ^1H des produits recueillis. Ce résultat n'exclut pas la possibilité de liaisons chimiques entre ces espèces, mais confirme que s'il y a effectivement liaison, le nombre de liens est très faible à la température et dans les conditions étudiées. Une analyse par spectroscopie infrarouge du PVC, recueilli lors de la réaction entre ce polymère et l'analogue du silane Z-6020, confirme la présence d'un lien chimique entre le PVC et le groupement organofonctionnel d'un aminosilane.

REFERENCES

1) E.P. Plueddemann, Silane Coupling Agents , Plenum Press, New-York, 1982.

2) E.P. Plueddemann, Proc. 20th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 19-A (1965).

3) E.P. Plueddemann, Proc. 25th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 13-E (1970).

4) O.K. Johannson, F.O. Stark, G.E. Vogel et R.M. Fleischmann, J. Composite Materials, 1, 278 (1967).

5) S. Sterman et J.G. Marsden, Proc. 21th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 3-A (1966).

6) Partie I, chapitre III de ce rapport.

7) E.P. Plueddemann et G.L. Stark, Proc. 35th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composite Institute, SPI, Section 20-B (1980).

8) R.C. O'Gee et H.M. Woodburn, J. Am. Chem. Soc., 73, 1370 (1951).

9) L.H. Lee, Proc. 23rd Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 9-D (1968).

LEGENDE DES FIGURES

Fig. 1. Spectre de RMN ^1H du silane Z-6020

Fig. 2. Spectre du RMN ^1H du silane Z-6032

Fig. 3. Spectre de RMN ^1H du polystyrène

A) polystyrène commercial

B) polystyrène isolé après un reflux de 120 min dans la décaline avec le silane Z-6020 et le peroxyde de benzoyle

Fig. 4. Bandes de vibrations en infrarouge du PVC

1: PVC ayant réagi avec le N-β-aminoéthylpropylamine (48 h à 64°C)

2: PVC commercial

FIGURE 1

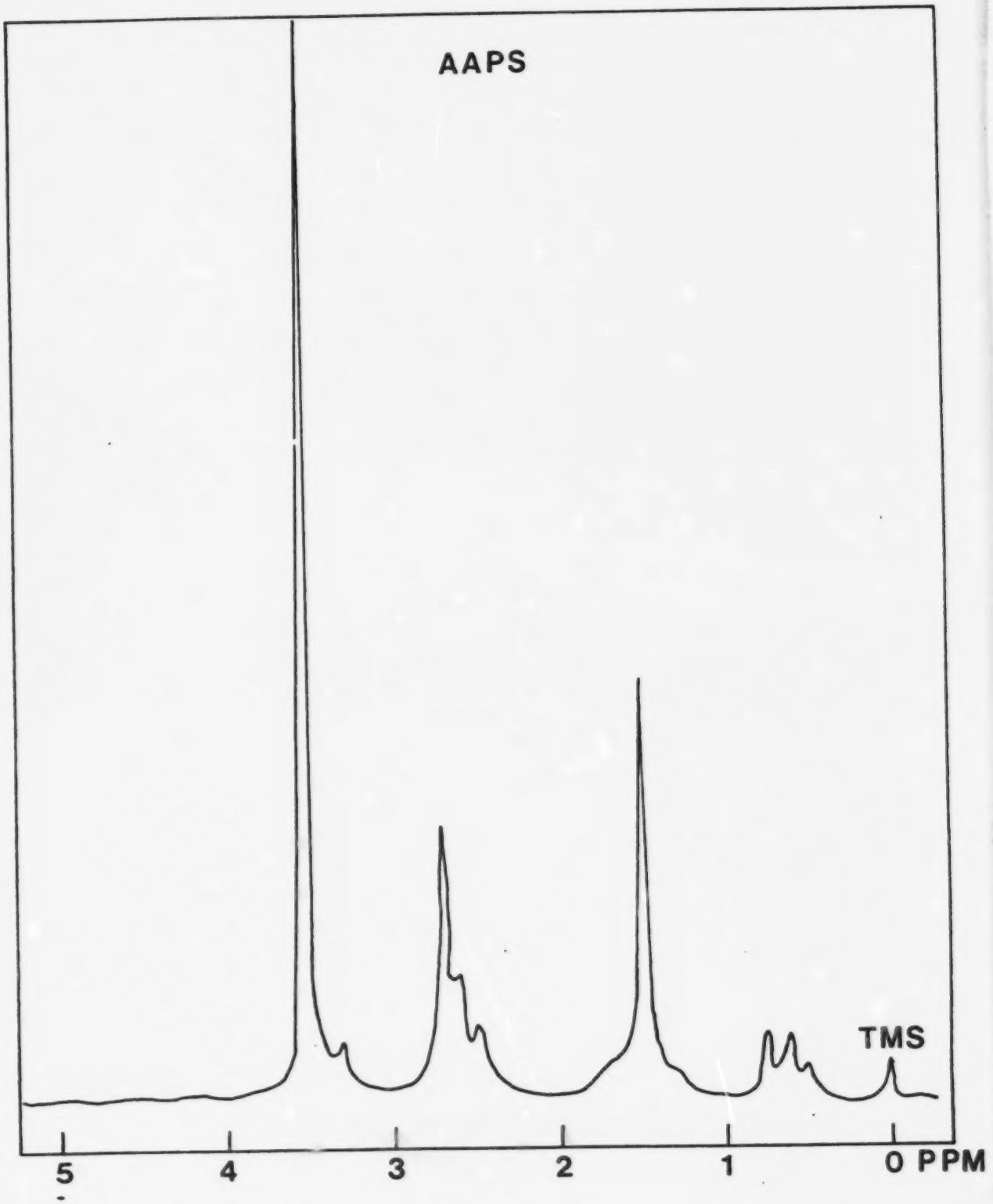


FIGURE 2

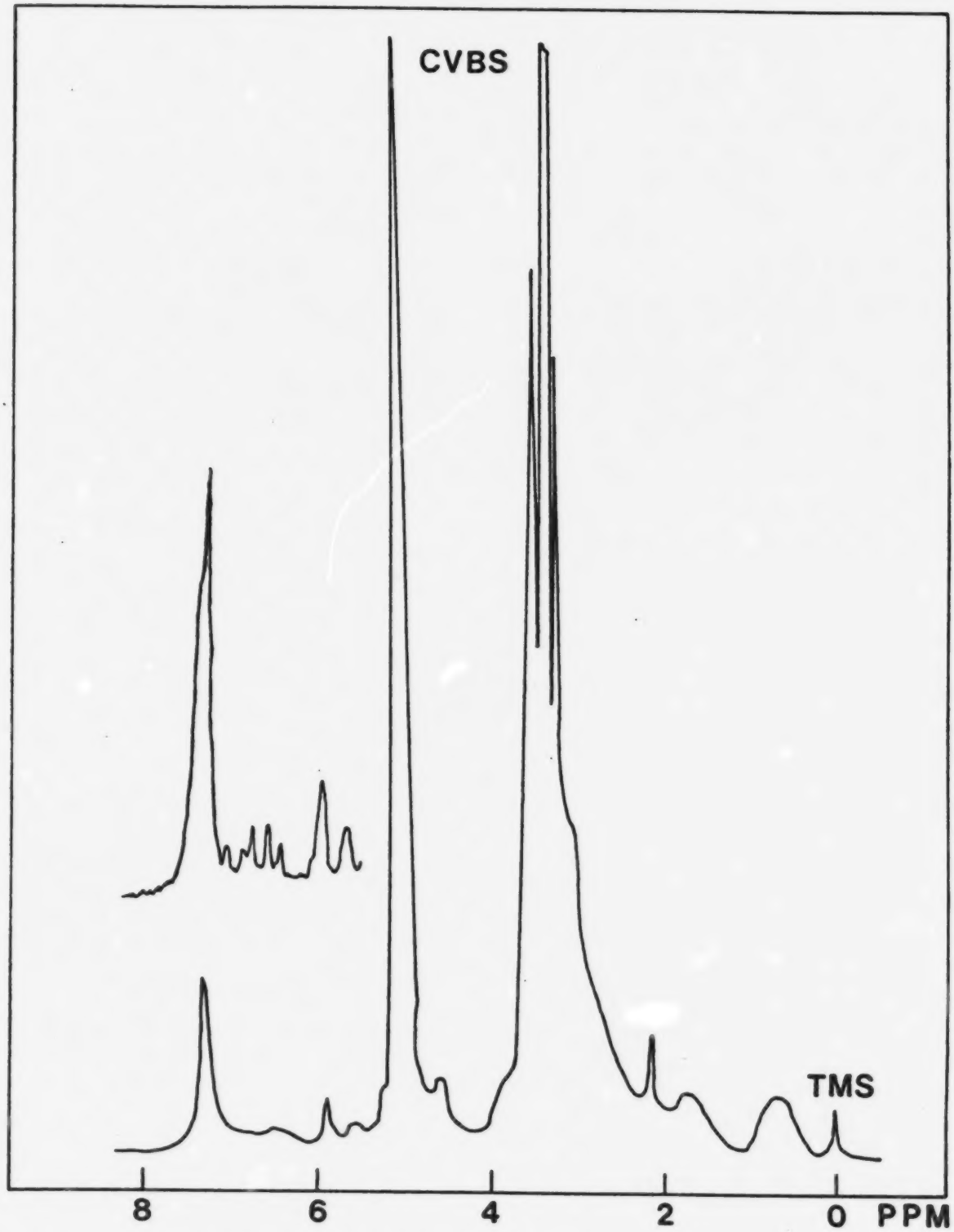


FIGURE 3

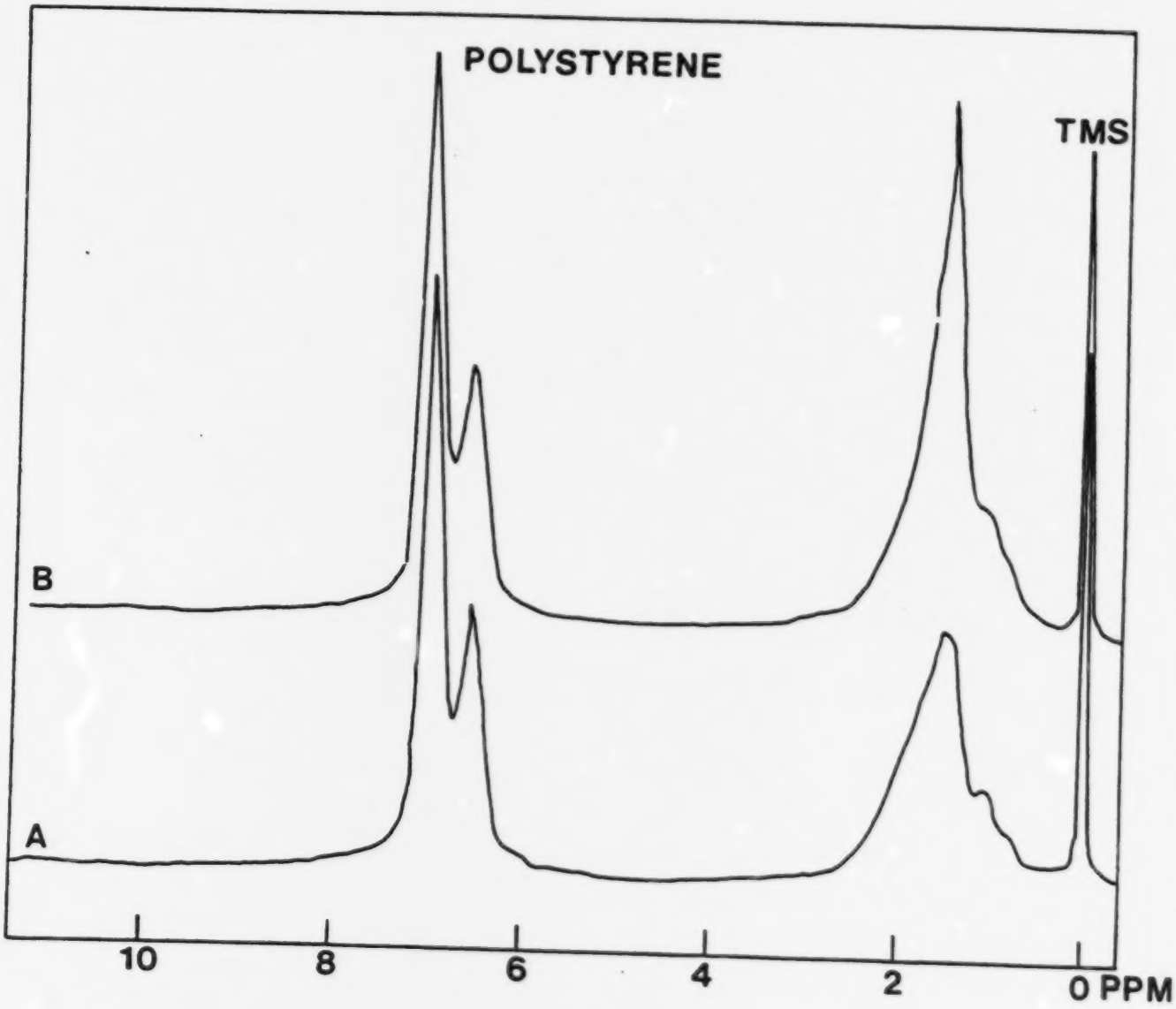
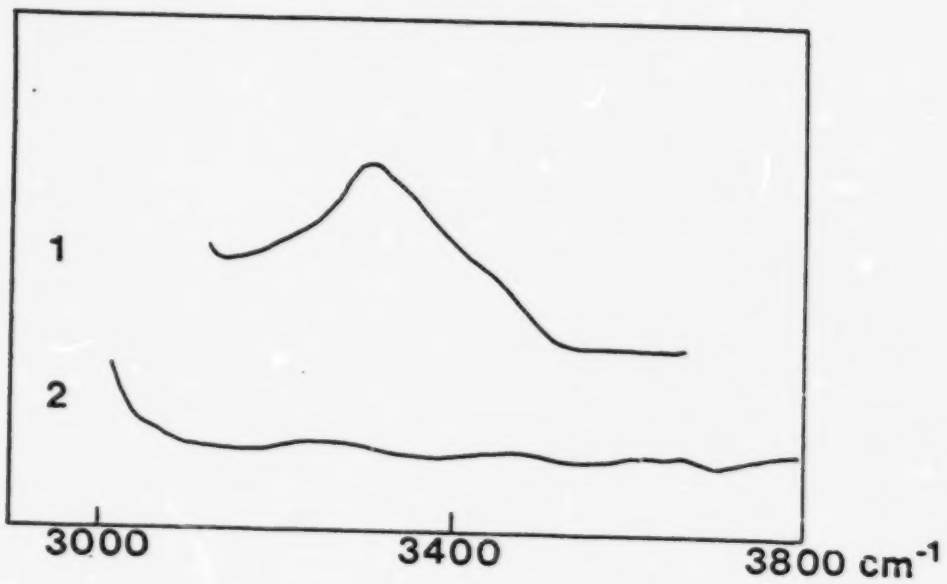
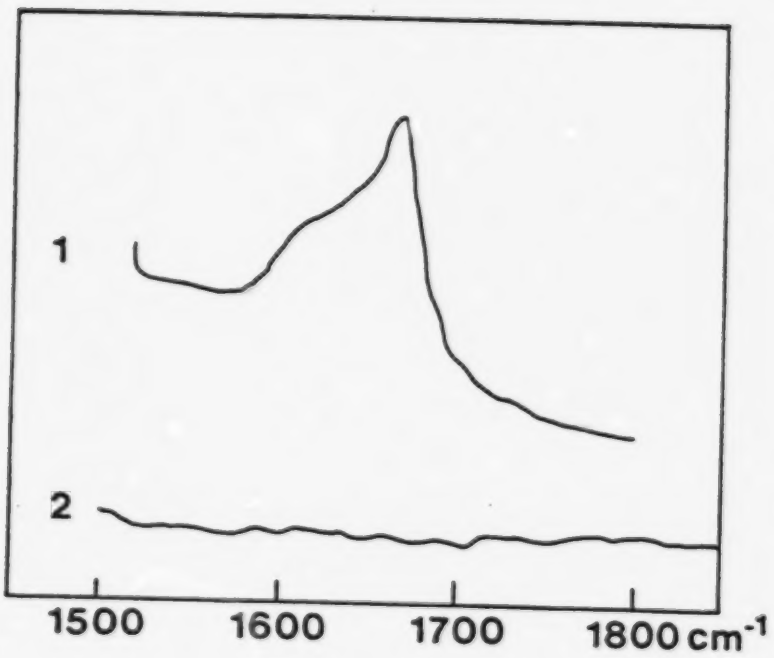


FIGURE 4





CHAPITRE III

LA RETENTION DU POLYCHLORURE DE VINYLE SUR LA SURFACE DU MICA TRAITE AVEC UN SILANE

INTRODUCTION

Dans la première partie de ce rapport, une méthode pour contrôler la déposition des silanes sur la surface du mica fut mise au point. Subséquemment, une étude des composites mica/silane/polystyrène a mis en évidence l'importance de différents facteurs comme la température de traitement des composites, la présence de peroxydes et la structure du silane adsorbé sur les quantités de polystyrène retenues fortement sur la surface du mica traité.

La détermination des quantités de polymère retenues fortement par le mica traité, après une extraction prolongée des composites avec un solvant organique, est une mesure de l'efficacité du silane à retenir le polymère. La rétention peut se faire par des liaisons chimiques (chimisorbstion) ou par un processus physique (physisorbstion).

Le mécanisme de couplage entre le polystyrène, un polymère thermoplastique ne possédant aucun groupement réactif, et les silanes a fait l'objet de nombreuses publications (2-5). Des théories impliquant les forces de Van der Waals et les liens hydrogène, l'énergie de surface, la diffusion mutuelle entre les deux phases, un mécanisme par transfert de charge et une interpénétration des deux phases ont été suggérées pour expliquer ce phénomène. Les conditions dans lesquelles nous avons remarqué un accroissement des quantités retenues de polystyrène (utilisation de températures élevées et de peroxyde) indiquent clairement la difficulté de lier ces deux espèces.

Par contre, certains polymères thermoplastiques possédant un groupement fonctionnel réactif comme les groupements amide, ester, carbonyle, hydroxyle ou halogénure peuvent réagir facilement, même à basse température, avec les groupements organofonctionnels des silanes pour donner un couplage par liaisons

chimiques entre la résine et le silane (2). Ce mécanisme de liaison est universellement reconnu avec les polymères thermodurcissables (6).

Dans ce rapport, nous avons étudié l'effet de différents facteurs pouvant influencer la rétention du polychlorure de vinyle (PVC), un polymère thermoplastique réactif (7,8), sur la surface de micas traités, après une extraction prolongée avec le tétrahydrofuranne. Les principaux facteurs ayant retenu notre attention sont les suivants:

1) la nature du silane déposé sur la surface du mica: les micas commerciaux 60 NP et 60 PO, et les micas traités au laboratoire avec les silanes Z-6020, Z-6032 et A-189, ont été utilisés;

2) le nombre de monocouches de silane Z-6032 adsorbé sur le mica: un mica possédant 1, 2 ou 3 monocouches de silane Z-6032, a été étudié;

3) le traitement thermique des composites formés: le temps et la température du traitement ont été modifiés;

4) la concentration des silanes Z-6020 et Z-6032 lors du traitement du mica.

Une étude de l'effet de l'exposition à l'humidité des films mica-silane-polymère sur la rétention du PVC et du polystyrène a également été réalisée. Finalement, les quantités de silanes Z-6020 et Z-6032, déposés à partir de solutions de différentes concentrations sur la surface du mica, ont été mesurées et l'effet d'une extraction au tétrahydrofuranne sur ces quantités de silane adsorbé a été étudié.

Le but ultime de ces mesures est de déterminer les conditions pour obtenir le maximum d'adhésion entre le mica traité et le PVC.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le mica

Dans ce chapitre, le mica 60 HK, obtenu de la compagnie Marietta Resources International Limited, a été utilisé (mica Phlogopite de type Suzorite); l'appellation 60 HK indique que la dimension moyenne des feuillets est de 60 mesh et les lettres HK font référence à une espèce hautement délaminée. Les données se rapportant à la caractérisation de ce mica ont été publiées dans des travaux précédents (9). Les micas 60 NP et 60 PO, également utilisés dans ce travail, proviennent aussi de la compagnie Marietta. Ces micas diffèrent de celui du type 60 HK par le traitement de leur surface; les micas 60 PO et 60 NP sont recommandés, respectivement, pour former des composites avec des polymères polaires et non-polaires.

Les silanes

Le AAPS ou N-β-aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane et le CVBS ou monochlorhydrate du N-β-(N^1-p-vinylbenzyl) aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane ont été obtenus de la compagnie Dow Corning (numéros Z-6020 et Z-6032, respectivement). Leurs formules moléculaires sont les suivantes:

(AAPS) $NH_2 (CH_2)_2 NH (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3$,

(CVBS) $CH_2 = CH (C_6H_4) CH_2NH (CH_2)_2 NH (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3 \cdot HCl$.

Le silane Z-6032 a été reçu en solution dans le méthanol (40%). Le PTS ou mercaptopropyltriméthoxy silane a été obtenu de la compagnie Union Carbide Corp. (A-189). Sa formule moléculaire est la suivante:

(PTS) $HS (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3$.

Ces silanes ont été utilisés sans aucune purification.

Le PVC

Le polychlorure de vinyle utilisé provient de la compagnie Shawinigan

Chemicals. Sa masse molaire moyenne en poids (Mp) est de 80 $kg \cdot mol^{-1}$ et a été déterminée par GPC.

Traitement du mica par un silane

Les feuillets de mica ont été traités avec une solution très diluée du silane Z-6032 (0.025 g de silane/100 mL d'eau) à un pH de 3.5. Le contrôle du temps de traitement a permis de préparer des échantillons de mica recouverts de 1, 2 et 3 monocouches de silane, suivant la méthode décrite précédemment (9). Les échantillons traités ont été filtrés sur un filtre Büchner, lavés avec de l'eau distillée, séchés à l'air et chauffés pendant environ 15 min à 140°C pour compléter le processus de condensation. La quantité de silane adsorbée sur le mica a été vérifiée par une analyse du carbone par la méthode CHN. Les échantillons de mica traité contenant 1, 2 et 3 monocouches de silane ont été appelés CVBS M-1, M-2 et M-3, et ils contenaient, respectivement, 0.1, 0.2 et 0.3 g de silane par 100 g de mica.

La concentration de la solution traitante de CVBS a été dans certains cas modifiée. Selon la procédure déjà décrite pour traiter les feuillets de mica, des solutions de CVBS contenant 0.1, 0.5 et 1.0 g de silane par 100 mL d'eau (pH = 3.4) ont été utilisées pour traiter le mica pendant 120 min. Les échantillons alors recueillis ont été désignés CVBS (0.1), (0.5) et (1.0). Une procédure similaire a été utilisée pour traiter le mica avec les silanes Z-6020 et A-189; le mica ainsi traité avec une solution de AAPS de 0.5 g de silane par 100 mL d'eau a été désigné sous le nom de AAPS (0.5). Le mica traité avec une solution diluée de silane Z-6020 (0.05 g de silane/100 mL d'eau et pH=3.4) a été nommé d'après le temps du traitement en minutes; ainsi, le mica traité pendant 150 min dans la solution de silane Z-6020 a été appelé AAPS (150).

Préparation des composites

Le mica, traité précédemment par un silane, a été dispersé dans une solution à 16% de PVC dans le tétrahydrofuranne. La dispersion a été déposée dans une boîte de pétrie et laissée à la pression atmosphérique jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Les films atteignaient généralement des poids constants après 4 jours et contenaient, après l'évaporation complète du solvant, 27% de mica et 73% de PVC.

Une fois séchés, les films ont été soumis à divers traitements thermiques. Ensuite ils ont été placés dans un extracteur Soxhlet sous un flux de tétrahydrofuranne pendant environ 24 h. Les échantillons recueillis ont été séchés à la température ambiante, puis la quantité de carbone résiduelle a été mesurée sur un appareil F et M modèle 185, analysant le carbone, l'hydrogène et l'azote. Les quantités de carbone provenant du mica et du traitement avec un silane ont été retranchées pour déterminer l'accroissement de la quantité de carbone causé par la rétention du PVC. Des extractions prolongées à 72 heures n'apportent aucun changement dans les quantités retenues de PVC.

Une série d'expériences a été effectuée pour vérifier si l'extraction au THF altère les quantités de carbone contenues sur les échantillons de mica traité. Aucune variation n'a été observée, après une extraction de 24 h, pour les échantillons de mica (non-traité) 60 PO et 60 HK ou traité avec les silanes Z-6020 et A-189. Par contre, pour le mica traité à partir d'une solution concentrée (0.5 et 1.0% en poids) de silane Z-6032, une diminution de la quantité de carbone analysée a été observée (Fig. 5). Un comportement similaire a été noté pour le mica 60 NP où près de 60% de la quantité initiale

de carbone a été enlevée par l'extraction. L'extraction au THF d'un film témoin, constitué uniquement de PVC, a permis de constater une dissolution complète du film après seulement 10 à 15 min.

Exposition des films à l'humidité

Des films PVC-silane-mica ont été soumis à un traitement thermique de 5 min à 140°C, puis déposés dans 400 mL d'eau distillée et chauffés à reflux à 100°C pendant 2 h. Après un séchage à la température ambiante, les échantillons ont été extraits au THF et le carbone résiduel mesuré.

Des films PS-silane-mica ont été analysés de la même façon, sauf qu'ils étaient soumis à un traitement thermique de 5 min à 170°C et que le solvant d'extraction était le benzène.

RESULTATS

Les Figures 1.a, 1.b et 1.c donnent les quantités de PVC fortement retenues, après une extraction prolongée au THF, par le mica traité avec le silane Z-6032 (CVBS). Lorsque le silane est présent sous forme de 1, 2 et 3 monocouches (respectivement, CVBS M-1, M-2 et M-3), nous observons que la quantité retenue de PVC dépend du nombre de monocouches de silane: les échantillons CVBS M-1 et M-3 donnent lieu à des comportements similaires et différents de celui de l'échantillon CVBS M-2. Le mica sur lequel ont été déposées 1 et 3 monocouches retient des quantités de PVC qui augmentent avec la température et le temps de traitement; globalement, l'échantillon CVBS M-1 est toutefois plus efficace que l'échantillon CVBS M-3. Le mica, sur lequel 2 monocouches sont adsorbées, ne présente aucune modification de la quantité retenue de PVC lors des traitements thermiques; de plus, les

quantités retenues de polymère sont beaucoup plus importantes qu'avec les échantillons CVBS M-1 et M-3 ainsi qu'avec tous les autres échantillons de mica traité avec le CVBS.

Une augmentation de la quantité de silane adsorbée sur la surface du mica a pour effet de diminuer les quantités retenues de PVC par le mica, tel qu'indiqué aux Figures 1.d, 1.e et 1.f. Il faut toutefois noter que ces plus grandes quantités de silane ont été obtenues par un traitement en solution du silane Z-6032 à des concentrations de 0.1, 0.5 et 1.0%. Contrairement aux cas précédents, le silane n'a pas été déposé sous forme de monocouches.

Les quantités retenues de polymère par le mica traité avec le CVBS sont dans tous les cas, sauf pour le mica traité à partir d'une solution de 1.0%, plus importantes pour le PVC que pour le PS (4).

La Figure 2.a présente les résultats obtenus en utilisant un mica traité avec le silane Z-6020. Dans ce cas, les quantités retenues de PVC sont beaucoup plus importantes, en général, qu'après un traitement avec le silane Z-6032. Une variation de la concentration de la solution traitante de silane ne semble pas modifier considérablement ces résultats (Fig. 2.c). De même, une augmentation, à concentration diluée, du temps de traitement du mica de 150 à 180 min n'a aucun effet sur la rétention du PVC (Fig. 2.a et 2.b). Nous constatons, comme dans le cas du mica traité avec le silane Z-6032, une augmentation des quantités retenues de polymère avec la température et le temps de traitement.

La Figure 3 présente une comparaison du comportement du mica traité avec des solutions concentrées (0.5%) des silanes CVBS, AAPS et PTS. Le

traitement avec le silane Z-6020 est le plus efficace pour retenir le PVC, bien que celui avec le silane A-189 (PTS) lui soit comparable. Le traitement du mica avec une solution concentrée de silane Z-6032 ne permet pas une rétention de PVC aussi importante qu'avec les autres silanes. Avec le silane A-189, aucune variation de la quantité retenue de PVC n'est observée si la température et le temps de traitements des films sont modifiés. Ce comportement est analogue à celui du mica recouvert de 2 monocouches de silane Z-6032 (Fig. 1.b) et du mica non-traité (Fig. 4.b).

Une comparaison des quantités retenues de PVC par le mica non-traité et par certains micas traités commercialement est donnée à la Figure 4. Le mica non-traité retient une quantité relativement élevée de polymère (Fig. 4.b), indiquant l'affinité du PVC avec la surface du mica. Aucun effet de la température et du temps de traitement des films mica-polymère n'a été décelé dans ce cas. Le mica 60 NP présente une très faible rétention de PVC alors que le mica 60 PO s'avère le mica le plus efficace pour retenir le polymère. Dans ce dernier cas, le traitement thermique des films permet une forte augmentation des quantités retenues de PVC. Ce résultat est en accord avec les données fournies par la compagnie Marietta, le mica 60 NP étant recommandé avec les polymères non-polaires comme le polystyrène (4) et le mica 60 PO avec les polymères polaires comme le PVC.

Le Tableau 1 fait la synthèse de tous les résultats obtenus quant à la rétention du PVC par le mica traité. Les différents micas ont été classés, par ordre décroissant, selon leur capacité à retenir le PVC. Les valeurs moyennes des quantités retenues de PVC, après des traitements thermiques de 5 et 30 min à 100^{o}, 120^{o} et $140^{o}C$, ont été utilisées pour évaluer l'efficacité du mica. Les micas 60 PO et 60 NP se situent aux extrémités du

Tableau 1, indiquant donc la très grande spécificité de l'agent de couplage déposé sur ces micas. Par ordre décroissant d'efficacité, sans tenir compte de la méthode de déposition du silane, nous retrouvons les micas traités avec les silanes Z-6020 (AAPS), A-189 (PTS) et Z-6032 (CVBS). Le mica non-traité apparaît au centre du tableau alors que le mica traité avec le silane Z-6032 est le seul à présenter une variation importante de sa capacité à retenir le PVC lors d'une modification de la méthode de déposition du silane. Dans la plupart des cas, une légère augmentation des quantités retenues de PVC est observée lorsque le traitement thermique est prolongé de 5 à 30 min.

Nous avons également vérifié, avec le mica non-traité et le mica traité avec le silane Z-6032 (CVBS M-1 et (0.5)), l'effet sur les quantités retenues de polymère de l'exposition des composites à l'humidité. Pour ces expériences, des composites contenant du PVC ou du polystyrène (PS) ont été utilisés. Le Tableau 2 indique que les quantités de PVC ou de PS retenues par le mica non-traité ne varient pas, avec ou sans exposition des films à l'humidité. Un résultat semblable est observé avec du mica traité avec le silane Z-6032, dans des matrices de PS ou de PVC. En fait, le mica 60 NP est le seul à subir une perte très marquée des quantités retenues de PVC après exposition à l'humidité.

La Figure 5 présente la variation des quantités de silanes Z-6020 et Z-6032 déposées sur la surface du mica en fonction de la concentration de la solution aqueuse traitante. Ainsi, nous remarquons que la quantité de silane Z-6020 (AAPS) adsorbée sur le mica est faible et atteint rapidement un plateau à partir d'une concentration de 0.2% en silane. L'extraction prolongée au THF du mica traité ne modifie pas la quantité de silane adsorbée. Les quantités de silane Z-6032 déposées sur le mica augmentent continuellement en fonction de la concentration. Une certaine quantité de ce silane est entraînée par l'extraction du mica traité et alors, la quantité de silane demeurant liée fortement à la surface atteint un plateau à une concentration de silane d'environ 0.5%.

DISCUSSION

Les observations expérimentales que nous avons effectuées peuvent se résumer ainsi:

1) les quantités de PVC retenues sur la surface du mica traité sont entre 2 et 4 fois plus élevées qu'avec le polystyrène (4), quel que soit le traitement de la surface;

2) lors d'un traitement thermique à plus de 140°C, une légère dégradation du PVC est observée (dégagement de HCl) et le polymère dégradé devient beaucoup moins soluble dans le THF;

3) le nombre de monocouches de silane Z-6032 déposé sur la surface du mica modifie, de façon importante, la quantité retenue de PVC:

4) le déposition d'un silane sur le mica à partir d'une solution concentrée de silane n'apporte aucune augmentation des quantités retenues de PVC, contrairement au cas du PS. De plus, avec le silane Z-6032, la quantité

retenue de PVC diminue avec une augmentation de la concentration de la solution traitante de silane;

5) les silanes étudiés peuvent être classés, par ordre décroissant, selon leur capacité à retenir le PVC: le silane Z-6020 (AAPS), le silane A-189 (PTS) et le silane Z-6032 (CVBS);

6) pour les micas traités commercialement, le mica 60 PO est très efficace pour retenir le PVC alors que le mica 60 NP ne possède aucune affinité pour ce polymère;

7) le mica non-traité conduit à une bonne rétention de PVC (0.004 g de PVC retenu/g de mica), indiquant une forte affinité entre le polymère et le mica;

8) en absence de traitement thermique, le mica traité avec le silane Z-6032 et le mica 60 NP retiennent des quantités de PVC plus faibles que le mica non-traité. Par contre, le mica traité avec les silanes Z-6020 et A-189, le mica 60 PO et le mica recouvert de 2 monocouches de silane Z-6032 en retiennent davantage;

9) un traitement thermique est efficace sur le mica recouvert des aminosilanes Z-6020 et Z-6032 et le mica 60 PO, mais sans effet sur le mica traité avec le silane A-189, le mica 60 NP et le mica recouvert de 2 monocouches de silane Z-6032. Un traitement thermique de 30 min est habituellement plus efficace qu'un traitement de 5 min;

10) une exposition à l'humidité des composites ne modifie pas les quantités de PVC retenues par le mica non-traité ou traité avec le silane Z-6032. Toutefois, le mica 60 NP présente une perte considérable du PVC retenu après le traitement;

11) une certaine quantité de silane Z-6032 peut être retirée de la surface du mica par extraction au THF, cette quantité augmentant avec la concentration de la solution traitante de silane. Par contre, le silane Z-6020, adsorbé sur la surface du mica, ne peut être retiré par cette méthode.

La mesure des quantités de PVC retenues sur la surface du mica traité démontre sans équivoque que le mécanisme d'adhésion entre ce polymère et la surface inorganique est différent de celui observé avec le PS (4). Peu importe le traitement utilisé, les quantités retenues de polymère sont beaucoup plus importantes que dans le cas du PS sauf avec le mica 60 NP qui est peu efficace avec le PVC et très efficace à haute température avec le PS, et le mica traité avec une solution de 1.0% de silane Z-6032. Dans ces deux cas, l'agent de couplage déposé sur la surface du mica peut être retiré partiellement par une extraction au THF et ainsi, même si le PVC peut se lier au silane, la faible cohésion du film de silane adsorbé sur le mica permet d'entraîner facilement le polymère lié. La température maximale des traitements thermiques a été limitée à 140°C, car la dégradation du polymère est évidente à des températures plus élevées, en accord avec les résultats de Myers (10). Le polymère dégradé est très peu soluble dans le THF, un résultat analogue ayant déjà été rapporté par Garton, Kim et Wiles (11) avec des cires hydrocarbonées chlorées mélangées avec le mica.

La rétention du PVC sur la surface d'un mica recouvert de 1, 2 ou 3 monocouches de silane Z-6032 met en évidence des différences importantes entre les surfaces possédant 1 ou 3 monocouches et celle possédant 2 monocouches de silane. Ce phénomène est certainement relié à l'organisation

et à l'orientation des molécules du silane Z-6032. Une mesure de l'aire de surface occupée par une molécule de silane formant les monocouches (9) a permis de proposer un alignement normal à la surface du mica, avec une organisation dense et compacte des molécules. La mesure de la rétention du PVC sur le mica recouvert de monocouches suggère une orientation tête-à-tête des molécules de silane. Ainsi dans la première monocouche, les groupements silanol du silane interagissent rapidement avec la surface du mica, alors que les groupements vinylbenzyle n'ayant aucune affinité pour cette surface polaire s'orientent à l'opposé. Lors de la formation de la deuxième monocouche, les extrémités non-polaires des molécules de silane s'orientent pour interagir avec la surface de la première monocouche et l'orientation des molécules est inversée. La surface de la deuxième monocouche est donc constituée par les groupements silanol, comme sur la surface du mica non-traité. L'addition des couches subséquentes procède de la même façon et ainsi, à toutes les deux monocouches, des surfaces de structures similaires sont observées. L'arrangement des molécules entre les différentes monocouches se fait ainsi tête-à-tête.

Un contrôle de la concentration de la solution traitante de silane permet la déposition ordonnée des molécules de silane sur la surface du mica à partir de concentrations très faibles en silane, alors qu'un arrangement désordonné est obtenu à partir de concentrations plus élevées en silane (9). En même temps, nous constatons un accroissement des quantités retenues de PS lorsque le silane est déposé en solution concentrée (4). Dans le cas du PVC, le comportement inverse est observé avec le silane Z-6032. Par contre, avec le silane Z-6020, la concentration de la solution traitante de silane ne joue pratiquement aucun rôle sur les quantités retenues de PVC. Ces résultats démontrent, une fois de plus, la différence entre

les mécanismes d'adhésion du PS et du PVC avec le mica traité.

Parmi les silanes étudiés dans ce rapport, le AAPS (Z-6020) est le plus efficace pour retnir le PVC. Ce résultat indique l'importance d'obtenir un lien chimique entre le silane et le polymère pour réaliser un couplage optimum entre ces deux espèces. La réactivité chimique du groupement organofonctionnel du silane Z-6020 avec le PVC a été établie avec certitude (8). Avec les silanes Z-6020 et A-189, une très faible quantité d'agent de couplage déposé sur la surface du mica est suffisante pour obtenir une rétention élevée de PVC. Finalement, le mica 60 PO s'est avéré le mica commercial le plus efficace pour retenir le PVC, alors que le mica 60 NP était le plus efficace avec le PS (4).

Les quantités élevées de PVC retenues par le mica non-traité indiquent une forte interaction entre le PVC et la surface inorganique. Toutefois, la possibilité de réactions chimiques entre ces deux espèces semble improbable même si la quantité retenue de PVC dans ces conditions n'est nullement affectée par une exposition à l'humidité (Tableau 2). Or des chloroparaffines ont été utilisées pour agir comme agent de couplage entre le mica et le polypropylène (11). Une dégradation accélérée de ces chloroparaffines a été observée à la suite de l'addition de mica et il a été démontré que seuls les espèces ayant subi une certaine dégradation étaient retenues fortement par la surface du mica. Ces résultats suggèrent que les fortes quantités retenues de PVC par le mica non-traité pourraient provenir d'une dégradation accélérée du PVC à l'interface mica-polymère.

Le traitement thermique des films mica-silane-polymère permet habituellement un accroissement sensible des quantités retenues de PVC. Ce traitement montre une efficacité maximum lorsque des silanes pouvant réagir chimiquement avec la résine sont utilisés. Ainsi, le mica 60 PO et le mica traité avec le silane Z-6020 donnent les meilleurs résultats. Une augmentation du temps de traitement de 5 à 30 min permet souvent une légère augmentation des quantités retenues de PVC.

Les aminosilanes Z-6020 et Z-6032 se comportent différemment lorsqu'ils sont déposés, en solution aqueuse, sur la surface du mica. La quantité de silane Z-6020 adsorbée sur le mica est très faible et une saturation de cette quantité apparaît rapidement lorsque la concentration de la solution traitante de silane est augmentée. L'affinité des groupements silanol pour la surface du mica est élevée à un pH de 3.4 (12) et le dépôt des premières monocouches de silane est rapide. La solubilité dans l'eau du silane Z-6020 étant toutefois très grande (13, 14), l'affinité des molécules de silane, pour la surface du mica déjà recouverte de silane, devient rapidement plus faible que celle pour le solvant et la quantité de silane déposée demeure alors constante. Le silane Z-6020 adsorbé est ainsi lié fortement à la surface du mica et il ne peut être retiré par extraction.

Le silane Z-6032 hydrolysé étant beaucoup moins soluble en milieu aqueux que le silane Z-6020 (15), l'affinité du silane, pour la surface recouverte des premières monocouches déposées, est plus élevée que celle pour le solvant et aucune saturation de la quantité de silane adsorbée n'apparaît jusqu'à une concentration de 1% de la solution traitante de silane. La cohésion du film adsorbé étant faible, il est possible de retirer une certaine quantité de silane par extraction avec un solvant organique. Toutefois, il demeure toujours près de la surface une mince couche d'agent de couplage, liée fortement au mica, qui ne peut être déplacée par le solvant.

CONCLUSIONS

Les micas traités avec les silanes Z-6020 et A-189, et le mica 60 PO, retiennent efficacement le PVC; par contre le mica traité avec le silane Z-6032, sauf dans le cas où 2 monocouches de ce silane sont adsorbées sur le mica, démontre une compatibilité silane-polymère plus faible. Avec le silane Z-6032, un changement dans le nombre de monocouches de silane adsorbées sur le mica, ou dans la concentration de la solution traitante de silane, modifie les quantités retenues de PVC. Un dépôt, en milieu dilué, du silane Z-6020 sur le mica est aussi efficace pour retenir le PVC qu'un dépôt en solution concentrée, les quantités adsorbées de silane sur le mica n'étant guère modifiées par une variation de la concentration de la solution traitante de silane.

REFERENCES

1) S. Sterman et J.G. Marsden, Proc. 21th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 3-A (1966).

2) E.P. Plueddemann, Proc. 20th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 19-A (1965).

3) S. Sterman et J.G. Marsden, Proc. 21th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 3-A (1966).

4) Partie I, chapitre III de ce rapport.

5) E.P. Plueddemann et G.L. Stark, Proc. 35th Ann. Tech. Conf. Reinforced Plastics/Composite Institute, SPI, Section 20-B (1980).

6) E.P. Plueddemann et al., Modern Plastics, 39, 135 (1962).

7) E.P. Plueddemann, Silane Coupling Agents, Plenum Press, New York, 1982.

8) Partie II, chapitre II de ce rapport.

9) Partie I, chapitre I de ce rapport.

10) Z. Myers, J. Macromol. Sci., C 10, 263 (1974).

11) A. Garton, S.W. Kim, et D.M. Wiles, J. Appl. Polym. Sci., 27, 4179 (1982).

12) E.P. Plueddemann et G.L. Stark, Modern Plastics, 51, 74 (1974).

13) E.P. Plueddemann, Proc. 24th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 19-A (1969).

14) E.P. Plueddemann, Proc. 25th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Div., SPI, Section 13-D (1970).

15) E.P. Plueddemann, Silylated Surfaces D.E. Leyden and W. Collins, Ed., p. 40, Gordon and Breach, New York, 1980.

TABLEAU 1

QUANTITE RETENUE DE PVC SUR DES MICAS TRAITES

Silane	Quantité retenue de PVC (g PVC/g mica)·10^3 (20^oC)	Quantité retenue de PVC à 100, 120 et 140^oC (g PVC/g mica)·10^3 (5 et 30 min)	Quantité retenue de PVC à 100, 120 et 140^oC (g PVC/g mica)·10^3 (5 min)	Quantité retenue de PVC à 100 et 120^oC (g PVC/g mica)·10^3 (30 min)
* 60 PO	4.2	7.0	7.0	7.1
AAPS (0.5)	4.1	5.2	5.1	5.4
AAPS (180)	4.2	4.8	4.4	5.4
AAPS (150)	3.6	4.8	4.0	6.0
CVBS (M-2)	4.7	4.8	4.8	4.9
Aucun silane	3.8	4.3	4.3	4.5
PTS (0.5)	4.6	4.3	4.2	4.3
CVBS (0.1)	3.2	3.5	3.4	3.7
CVBS (M-1)	2.8	3.5	2.9	4.2
CVBS (0.5)	1.8	3.1	2.8	3.6
CVBS (M-3)	2.4	2.8	2.6	3.0
* 60 NP	1.9	2.1	1.8	2.5
CVBS (1.0)	0.0	0.3	0.3	0.3

* Mica traité commercialement avec un silane par la compagnie Marietta.

TABLEAU 2

EFFET D'UNE EXPOSITION DES COMPOSITES

A L'HUMIDITE (2 h à 100°C)

Polymère	Silane	Traitement de 2 h (H_2O/100°C)	Quantité retenue de polymère (g polymère/g mica)·10^3
PVC	aucun	non	4.0
PVC	aucun	oui	4.0
PVC	CVBS (M-1)	non	3.7
PVC	CVBS (M-1)	oui	3.5
PVC	CVBS (0.5)	non	3.2
PVC	CVBS (0.5)	oui	3.1
PVC	60 NP	non	2.0
PVC	60 NP	oui	0.5
PS	aucun	non	1.8
PS	aucun	oui	1.6
PS	CVBS (M-1)	non	1.5
PS	CVBS (M-1)	oui	1.7

LEGENDE DES FIGURES

Fig. 1. Variation de la quantité de PVC retenue sur la surface du mica traité avec le silane Z-6032 en fonction de la température du traitement thermique. Des temps de traitement de 5 et 30 min ont été utilisés. Les sigles CVBS M-1, M-2 et M-3 correspondent, respectivement, à des micas recouverts de 1, 2 et 3 monocouches de CVBS alors que les sigles CVBS (0.1), (0.5) et (1.0) correspondent, respectivement, à des micas traités avec des solutions de CVBS de 0.1, 0.5 et 1.0% pendant 120 min, à un pH de 3.4.

Fig. 2. Variation de la quantité de PVC retenue sur la surface du mica traité avec le silane Z-6020 en fonction de la température du traitement thermique. Des temps de traitements de 5 et 30 min ont été utilisés. Les sigles AAPS (150) et AAPS (180) se réfèrent, respectivement, à des micas traités avec une solution de 0.05 g de silane/100 mL d'eau pendant des temps de 150 et 180 min, à un pH de 3.4. Le sigle AAPS (0.5) correspond à un mica traité avec une solution de AAPS de 0.5 g de silane/100 mL d'eau pendant 120 min à un pH de 3.4.

Fig. 3. Variation de la quantité de PVC retenue sur la surface du mica traité avec les silanes Z-6032, Z-6020 et A-189 en fonction de la température du traitement thermique. Des temps de traitement de 5 et 30 min ont été utilisés. Des solutions de 0.5 g de silane/100 mL d'eau ont été utilisées pour traiter le mica pendant 120 min à un pH de 3.4.

Fig. 4. Variation de la quantité de PVC retenue sur la surface du mica non-traité, du mica 60 PO et du mica 60 NP en fonction de la température du traitement thermique. Des temps de traitement de 5 et 30 min ont été utilisés.

Fig. 5. Effet de la concentration initiale de la solution de silane sur l'adsorption du CVBS et du AAPS sur le mica à un pH de 3.4. Des temps de traitements de 120 min ont été utilisés dans tous les cas. Les concentrations sont données en g de silane/100 g H_2O et la courbe "CVBS (ex. THF)" correspond aux quantités de CVBS retenues sur le mica après une extraction de 24 h avec le tétrahydrofuranne.

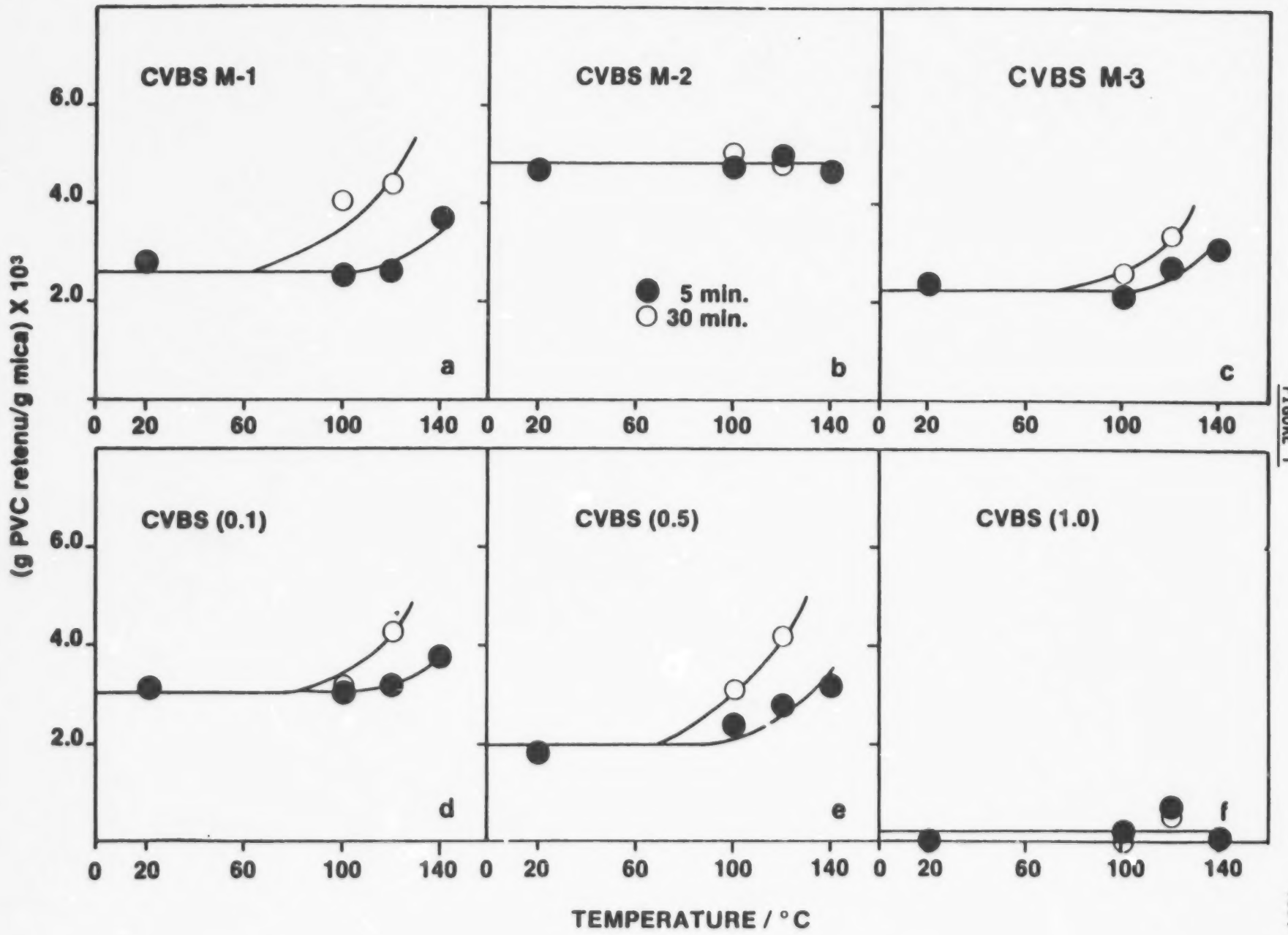

CVBS M-1
CVBS M-2
CVBS M-3
CVBS (0.1)
CVBS (0.5)
CVBS (1.0)
5 min.
30 min.
a
b
c
d
e
f
6.0
4.0
2.0
0
20
60
100
140
(g PVC retenu/g mica) X 10³
TEMPERATURE / °C

FIGURE 1

160.

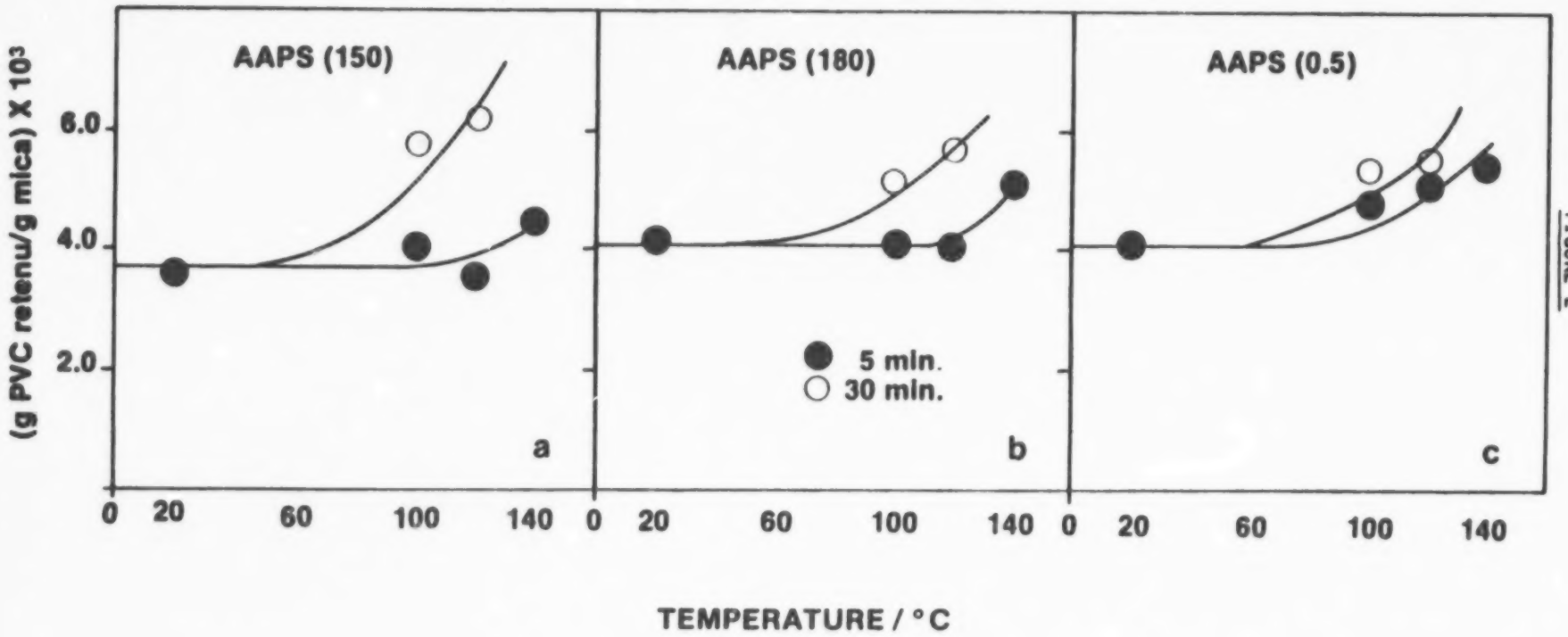

AAPS (150)
AAPS (180)
AAPS (0.5)
(g PVC retenu/g mica) X 10³
6.0
4.0
2.0
5 min.
30 min.
a
b
c
0
20
60
100
140
TEMPERATURE / °C

FIGURE 2

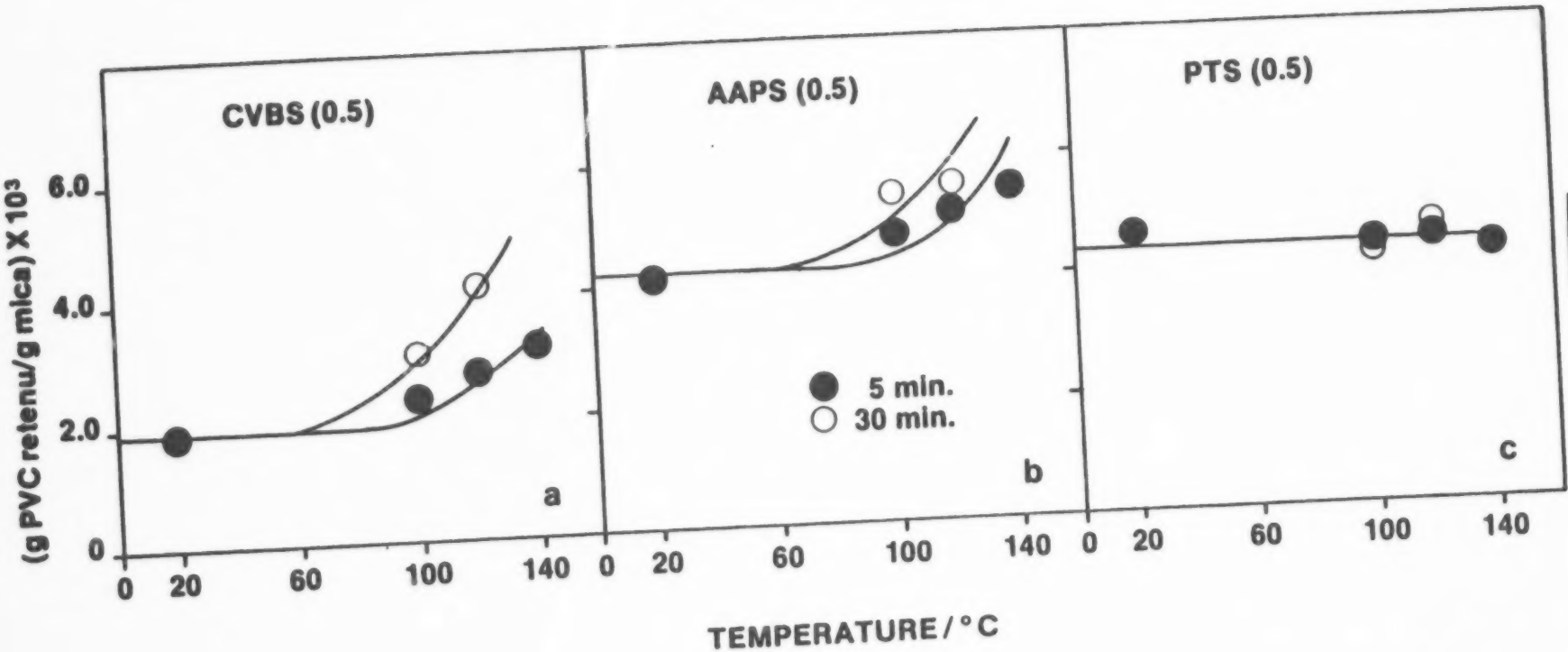

CVBS (0.5)
AAPS (0.5)
PTS (0.5)
(g PVC retenu/g mica) X 10³
6.0
4.0
2.0
0
5 min.
30 min.
a
b
c
0
20
60
100
140
TEMPERATURE / °C

FIGURE 3

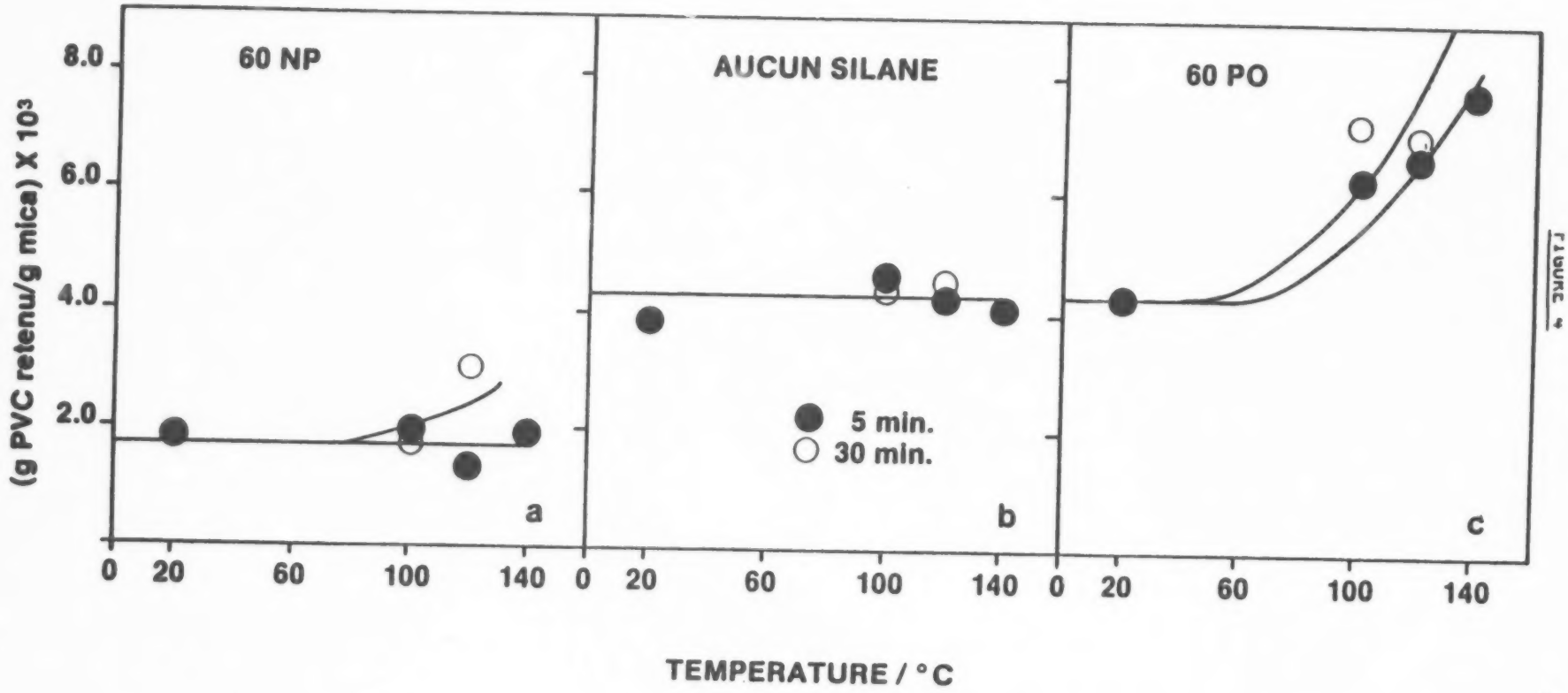

60 NP
AUCUN SILANE
60 PO
8.0
6.0
4.0
2.0
(g PVC retenu/g mica) X 10³
5 min.
30 min.
a
b
c
0 20 60 100 140
TEMPERATURE / °C

FIGURE 4

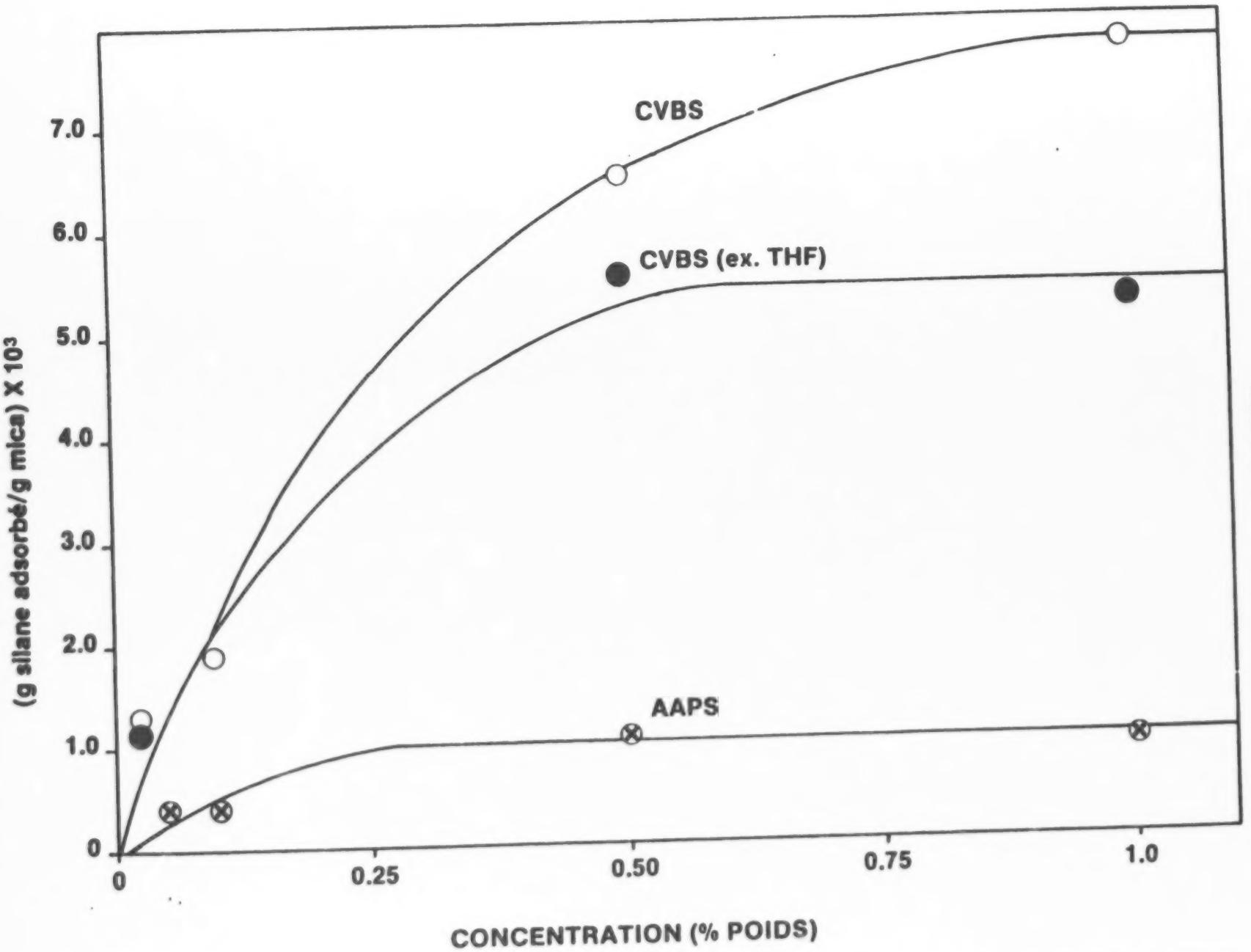

CVBS
CVBS (ex. THF)
AAPS
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
0
0.25
0.50
0.75
1.0
(g silane adsorbé/g mica) X 10³
CONCENTRATION (% POIDS)

FIGURE 5

CHAPITRE IV

LA CINETIQUE D'ADSORPTION DU N-β-AMINOETHYLAMINOPROPYLTRIMETHOXY SILANE ET DU MONOCHLORHYDRATE DU N-β-(N'-p-VINYLBENZYL) AMINOETHYLAMINOPROPYLTRIMETHOXY SILANE

INTRODUCTION

Une analyse des quantités de silane adsorbées sur la surface du mica en fonction du temps de traitement a conduit à une courbe d'adsorption par palier (1). Ces résultats ont été obtenus lors d'un dépôt en solution aqueuse très diluée (0.025 g de silane/100 mL H_2O).

Or les quantités de silane retrouvées sur chaque plateau sont identiques, ce qui indique que chacun des paliers correspond à l'adsorption d'une monocouche de silane. De plus, l'aire de surface occupée par molécule suggère que les molécules de γ-méthacryloxypropyltriméthoxy silane (γ-MPS) et du monochlorhydrate du N-β-(N^1-p-vinylbenzyl) aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane (CVBS) possèdent une orientation suivant la normale à la surface du mica. Enfin, le comportement analogue de ces deux silanes, malgré leur nature chimique très différente, suggère que le dépôt en milieu acide et en solution très diluée de la plupart des silanes se produit de façon similaire.

Chiang a également observé que l'adsorption du N-β-aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane (AAPS) sur une fine poudre de verre (Cab-O-Sil), à partir de solutions faiblement basiques et à des concentrations variant entre 0.1 et 1.5%, conduit au dépôt d'environ une monocouche de silane. Toutefois, il a conclu à partir de mesures IR que les groupements amine et silanol du silane interagissent avec les groupements hydroxyle du verre et s'orientent parallèlement à la surface de verre (2).

Par contre, il est bien connu qu'en plus de leur nature chimique, les conditions de déposition des aminosilanes sur une surface minérale ont une grande influence sur leur orientation (3,4). Kahn a observé que le pH d'application, en solution aqueuse, du N-méthyl aminopropyltriméthoxy silane

joue un rôle important sur l'orientation des cristaux liquides déposés sur les surfaces traitées avec ce silane, l'orientation de ces cristaux liquides dépendant de celle du silane. Par exemple, à un pH faiblement basique, les molécules de l'aminosilane se déposent parallèlement à la surface du verre, en accord avec les observations de Chiang.

Dans ce chapitre, des solutions aqueuses très diluées (0.028 g de silane/100 mL H_2O) de AAPS ont été utilisées pour traiter la surface du mica à un pH de 3.5. Ces conditions devraient favoriser une orientation des molécules suivant la normale à la surface, donc différente de celle obtenue par Chiang et Kahn.

De plus, des tentatives pour déposer une quatrième monocouche de CVBS sur le mica ont été effectuées pour vérifier si la surface ainsi formée est analogue à celle recouverte de deux monocouches de CVBS. En effet, nous avons antérieurement suggéré un mode d'adsorption tête-à-tête du CVBS sur le mica (5). Par conséquent, des surfaces de nature similaire devraient être observées à toutes les deux monocouches.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les silanes

Le AAPS ou N-β-aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane et le CVBS ou monochlorhydrate du N-β-(N^1-p-vinylbenzyl) aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane ont été obtenus de la compagnie Dow Corning (numéros Z-6020 et Z-6032, respectivement). Leurs formules moléculaires sont les suivantes:

AAPS $NH_2 (CH_2)_2 NH (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3$

CVBS $CH_2 = CH (C_6H_4) CH_2NH (CH_2)_2 NH (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3 \cdot HCl$

Ils ont été utilisés sans aucune purification. Le silane Z-6032 a été reçu en solution dans le méthanol (40%).

Le mica

Le mica de variété Phlogopite a été obtenu de la compagnie Marietta Resources International Limited (Suzorite Mica). Les données se rapportant à la caractérisation de ce mica 60 HK ont été rapportées dans un travail précédent (1).

Traitement du mica par le silane Z-6020 (AAPS)

Le silane Z-6020 a été d'abord hydrolysé pendant environ 15 min dans de l'eau distillée. Puis, le pH de la solution a été ajusté à une valeur de 3.4 avec de l'acide acétique. La concentration initiale du AAPS était de 0.028 g de silane/100 mL d'eau. Le temps zéro de réaction a été choisi comme étant le moment où les feuillets de mica ont été additionnés au silane hydrolysé. La suspension a été continuellement agitée et à différents intervalles, un échantillon a été retiré à l'aide d'une seringue. Cet échantillon a été filtré sur un filtre büchner, lavé avec de l'eau distillée et séché brièvement à 140^{o}C pour compléter le processus de condensation.

La quantité de silane adsorbée sur la surface du mica a été mesurée par une analyse du carbone. Un appareil F et M, modèle 185, analysant le carbone, l'hydrogène et l'azote (CHN) a été utilisé.

Traitement du mica par le silane Z-6032 (CVBS)

Une méthode identique à celle décrite dans le premier chapitre de la partie I a été utilisée pour traiter le mica avec le silane Z-6032. Le temps de traitement, la concentration initiale et le pH de la solution de

CVBS ont été modifiés, tel que décrit à la section suivante, pour tenter d'obtenir une quatrième monocouche de CVBS sur le mica.

RESULTATS

La Figure 1 présente les quantités de silane Z-6020 (AAPS) adsorbées sur la surface du mica en fonction du temps. En solution très diluée (0.028 g de silane/100 mL H_2O), une courbe de déposition par palier est observée. Aucun temps d'induction ne précède le premier palier et le dépôt du silane débute immédiatement après l'addition du mica. La cinétique d'adsorption du silane Z-6020 ne présente que deux plateaux même si le temps de traitement est prolongé au-delà de 12000 s. L'aire de surface occupée par molécule de AAPS dans chacune des monocouches a été calculée et une valeur de 0.38 nm^2 a ainsi été obtenue.

Quatre méthodes ont été employées pour déposer une quatrième monocouche de CVBS sur la surface du mica. La première consistait à prolonger le temps d'adsorption du silane, à partir d'une solution très diluée (0.025 g de silane/100 mL H_2O), après la formation de la troisième monocouche, suivant la méthode décrite à la Réf. 1. La Figure 2 présente la cinétique d'adsorption du silane Z-6032 sur la surface du mica pour des temps allant jusqu'à 20000 s. Les deux premiers paliers sont peu visibles, car la région précédant la troisième monocouche avait peu d'intérêt, les mesures ayant déjà été effectuées, et nous avons jugé inutile de retirer de la solution autant d'échantillons de mica traité que vers la fin de l'expérience. La position de ces deux premiers paliers a donc été évaluée d'après les

résultats obtenus antérieurement (1). Le troisième plateau se prolonge et demeure stable jusqu'à 14000 s, où une désorption de la troisième monocouche est alors observée. Toutefois, il est bon de mentionner que des expériences effectuées dans des conditions identiques ne présentent pas toujours une telle désorption.

La deuxième méthode consistait à modifier le pH de la solution traitante de CVBS. Ainsi, un pH de 8.3 et une concentration très diluée de 0.025 g de silane/100 mL H_2O ont été utilisés. La Figure 3 indique qu'une courbe d'adsorption par palier est aussi obtenue dans ce cas. Aucune trace de la formation d'une quatrième monocouche ne peut être observée. La quantité de CVBS déposée sur la première monocouche semble légèrement plus élevée que dans la Figure 2. Toutefois, comme la deuxième monocouche est formée très rapidement (avant 2000 s), il est possible que nous ne puissions détecter la première monocouche et que ce qui est observé réellement soit un dépôt continu du silane jusqu'à la deuxième monocouche.

L'effet d'une augmentation de la concentration de la solution traitante de CVBS à 0.05 g de silane/100 mL H_2O a été étudié dans la troisième méthode. La Figure 4 démontre que cette méthode n'est pas efficace pour déposer une quatrième monocouche. Comme dans le cas précédent, il est difficile d'observer la présence du premier palier, bien que les deuxième et troisième plateaux soient visibles; par contre, le temps qui précède la formation de la deuxième monocouche (4000 s) est plus long que dans le cas précédent. L'utilisation de temps de traitement allant jusqu'à 20000 s ne permet le dépôt que de trois monocouches de CVBS. Le temps d'induction précédant la formation de la troisième monocouche est plus long que dans le cas d'une solution traitante diluée de silane (Figure 2).

Dans la dernière méthode, un premier dépôt de silane Z-6032 a été effectué pendant un temps de 10800 s sur la surface du mica. La solution traitante a alors été retirée, puis une nouvelle solution de CVBS identique à la première (i.e. pH=3.3 et 0.025 g de silane/100 mL H_2O) a été ajoutée aux feuillets de mica sur lesquels deux monocouches de CVBS avaient été déposées lors du traitement initial. Les quantités de silane adsorbées sur le mica en fonction du temps ont été mesurées, le temps zéro correspondant à l'addition de la deuxième solution. Le Tableau 1 indique que l'addition de cette dernière solution ne permet l'adsorption d'aucune quantité supplémentaire de silane.

DISCUSSION

Le AAPS présente, lors de son dépôt en solution aqueuse très diluée sur la surface du mica, un comportement similaire à celui du CVBS. Aucun temps d'induction ne précède la formation de la première monocouche indiquant une interaction très rapide entre le silane et la surface inorganique. L'aire de surface occupée par une molécule de AAPS est de 0.38 nm^2. Cette valeur suggère un alignement probable des molécules suivant la normale à la surface.

Cependant, l'aire de surface par molécule de AAPS étant légèrement plus importante que celle calculée pour le CVBS (0.33 nm^2), il est possible que certains des groupements ammonium du AAPS, contrairement à ceux du CVBS qui sont encombrés, puissent interagir avec la surface du mica pour modifier légèrement l'orientation des molécules. Ces dernières interactions ne sont toutefois pas aussi fortes, en milieu acide, que celles provenant des groupements silanol. En effet, Kaas et Kardos ont démontré que les interactions entre les groupements amine du N-propylamine et une surface de silicate sont

très faibles (6). Ainsi, l'utilisation d'une concentration très diluée de silane et un pH acide ont permis l'obtention d'une orientation suivant la normale à la surface du mica contrairement à ce qui a été obtenu en milieu basique et concentré (2). Un dépôt en milieu dilué et faiblement alcalin (0.025 g de silane/100 mL H_2O et pH=8.3) du AAPS sur le mica a permis de constater l'absence d'une adsorption par monocouche contrairement au CVBS (Fig. 3).

Toutes nos tentatives dans le but de déposer une quatrième monocouche de CVBS sur la surface du mica se sont avérées inefficaces. Une augmentation du temps de traitement du mica, avec une solution très diluée de silane, a conduit à une désorption de la troisième monocouche. Ce résultat indique une faible interaction entre les deuxième et troisième monocouches en milieu aqueux. Un dépôt du CVBS, en milieu faiblement basique, présente un comportement similaire à celui observé en milieu acide. Toutefois, l'adsorption des premières monocouches semble alors plus rapide, indiquant une interaction plus favorable avec la surface du mica à un pH légèrement alcalin. Une augmentation de la concentration initiale de silane réduit le temps d'induction précédant la deuxième monocouche et ainsi le premier palier correspondant à la première monocouche n'est plus visible. Le mica, recouvert de deux monocouches de CVBS lors d'un traitement initial, s'est avéré incapable d'adsorber de nouvelles quantités de silane lors d'un second traitement avec une solution identique de CVBS. Ce résultat suggère que la surface du mica, recouverte de deux monocouches de CVBS, est modifiée si ce mica est retiré de la solution traitante de silane. Cette modification, que nous pouvons attribuer à un processus de condensation des groupements silanol lorsque

l'eau est retirée du milieu, empêche le dépôt de la troisième monocouche de CVBS et des couches subséquentes.

CONCLUSION

Le AAPS présente une cinétique d'adsorption sur la surface du mica comparable à celle du CVBS. Une courbe de dépôt par palier est observée, indiquant la présence de monocouches. Une aire de surface de 0.38 nm^2 par molécule suggère un alignement du AAPS suivant la normale à la surface; toutefois, la présence d'interaction entre les groupements ammonium du silane et le mica peut modifier légèrement cette orientation. Le dépôt d'une quatrième monocouche de CVBS sur la surface du mica n'a pu être réalisé. Des modifications apportées au pH, à la concentration et au temps de traitement de la solution traitante de silane, se sont avérées inefficaces.

REFERENCES

1) Partie I, chapitres I et II de ce rapport.

2) C.P. Chiang, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (1981).

3) E.P. Plueddemann et G.L. Stark, Modern Plastics, 51, 74 (1974).

4) F.J. Kahn, Appl. Phys. Lett., 22(8), 386 (1973).

5) Partie II, chapitre III de ce rapport.

6) R.L. Kaas et J.L. Kardos, Polym. Eng. Sci., 11, 11 (1971).

TABLEAU 1

QUANTITES DE SILANE Z-6032 ADSORBEES SUR LA SURFACE DU MICA LORS D'UNE SECONDE DEPOSITION EN MILIEU AQUEUX (C:0.025% et pH=3.3)

Temps (s)	(g silane/g mica) x 10^3
* 0	2.13
1800	2.19
3600	2.25
5400	2.26
7200	2.23

* Quantité de silane déposée après un traitement initial de 10800 s, à une concentration de silane de 0.025% et un pH de 3.3.

LEGENDE DES FIGURES

Fig. 1. Effet du temps de traitement sur l'adsorption du AAPS sur la surface du mica à un pH de 3.4. La concentration initiale du silane dans la solution traitante était de 0.028 g de silane/ 100 mL H_2O.

Fig. 2. Effet du temps de traitement sur l'adsorption du CVBS sur la surface du mica à un pH de 3.6. La concentration initiale du silane dans la solution traitante était de 0.025 g de silane/ 100 mL H_2O.

Fig. 3. Effet du temps de traitement sur l'adsorption du CVBS sur la surface du mica à un pH de 8.3. La concentration initiale du silane dans la solution traitante était de 0.025 g de silane/ 100 mL H_2O.

Fig. 4. Effet du temps de traitement sur l'adsorption du CVBS sur la surface du mica à un pH de 3.4. La concentration initiale du silane dans la solution traitante était de 0.05 g de silane/ 100 mL H_2O.

FIGURE 1

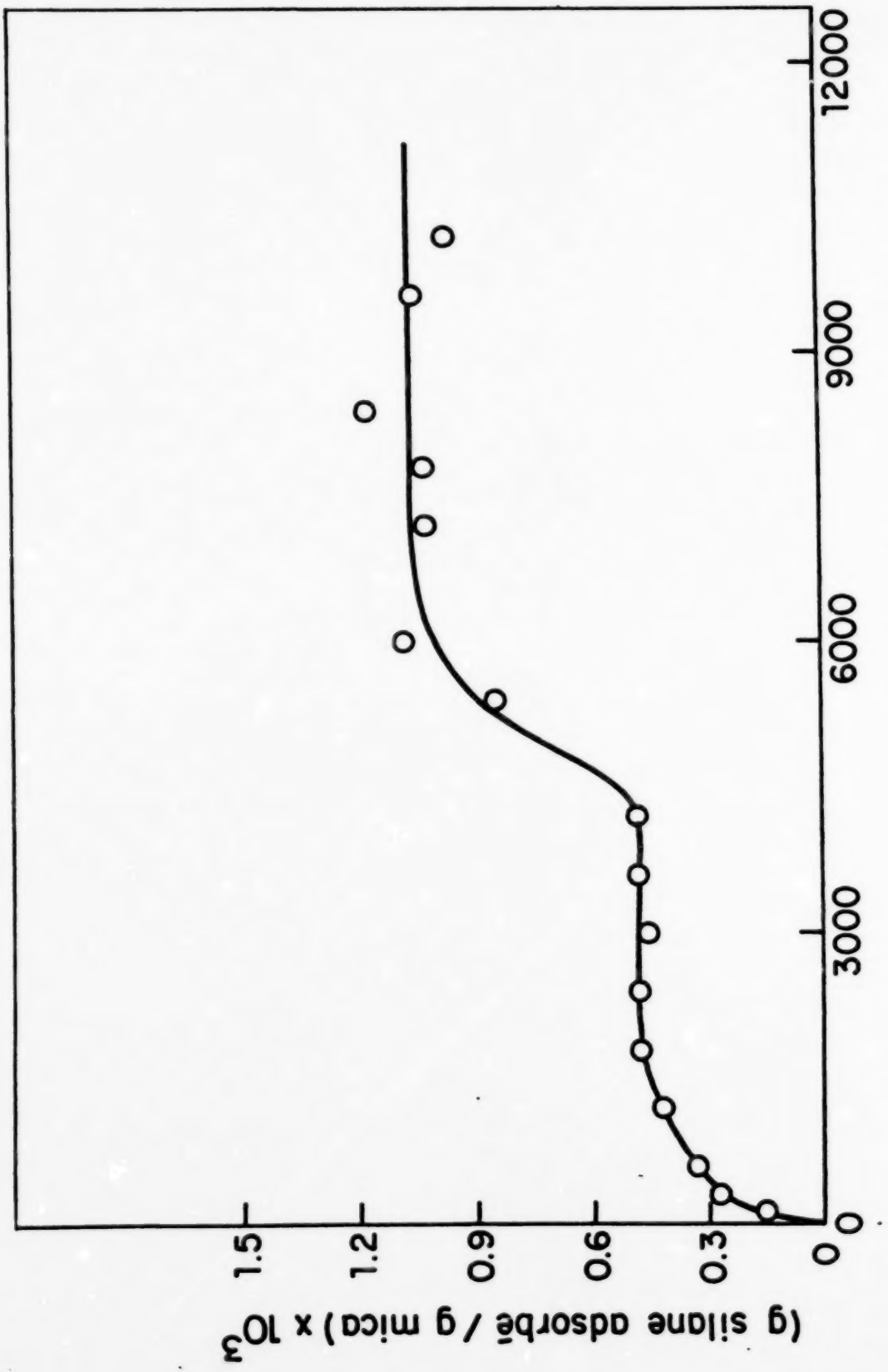

(g silane adsorbé / g mica) x 10^3
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0
0
3000
6000
9000
12000
Temps (s)

FIGURE 2

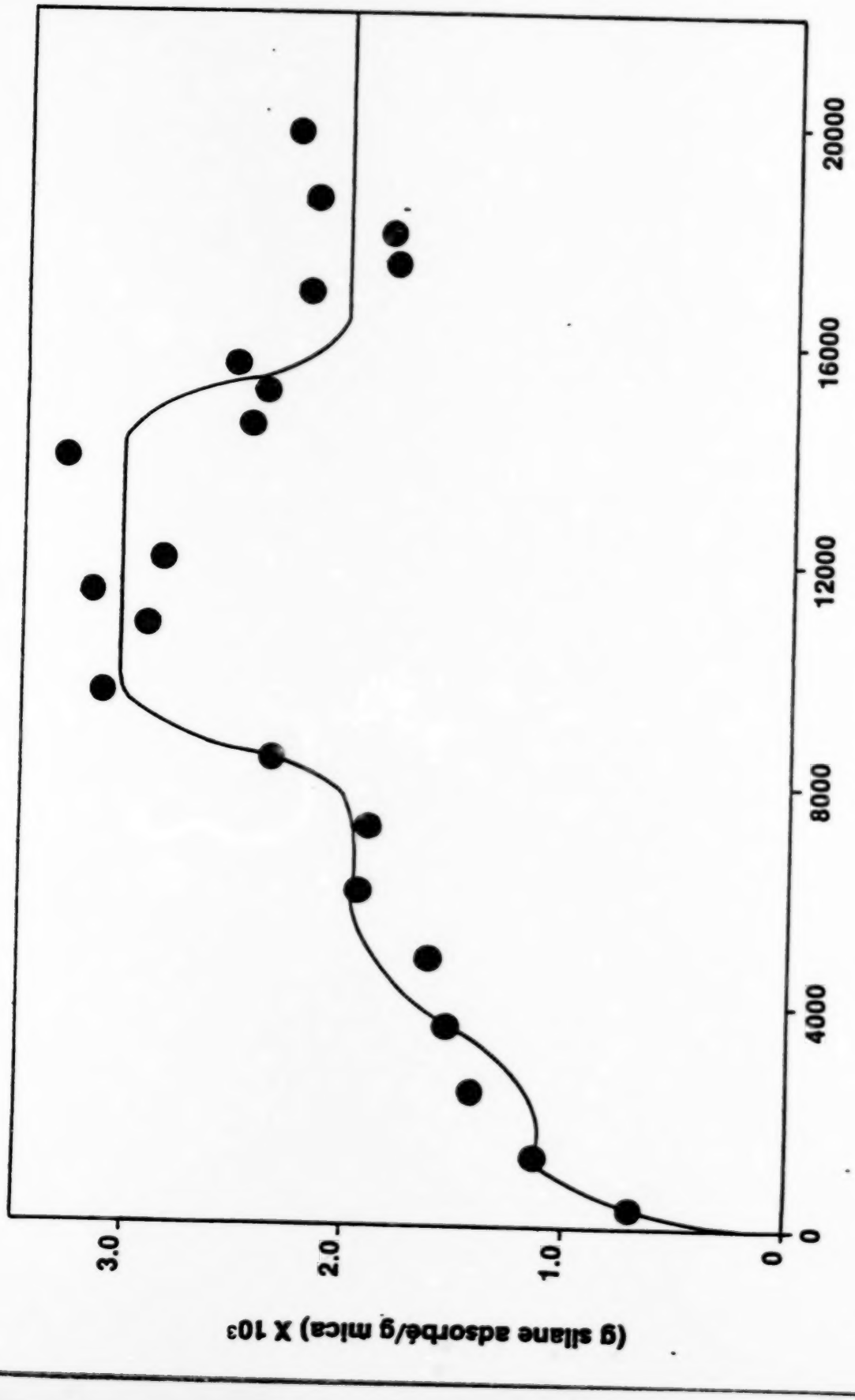
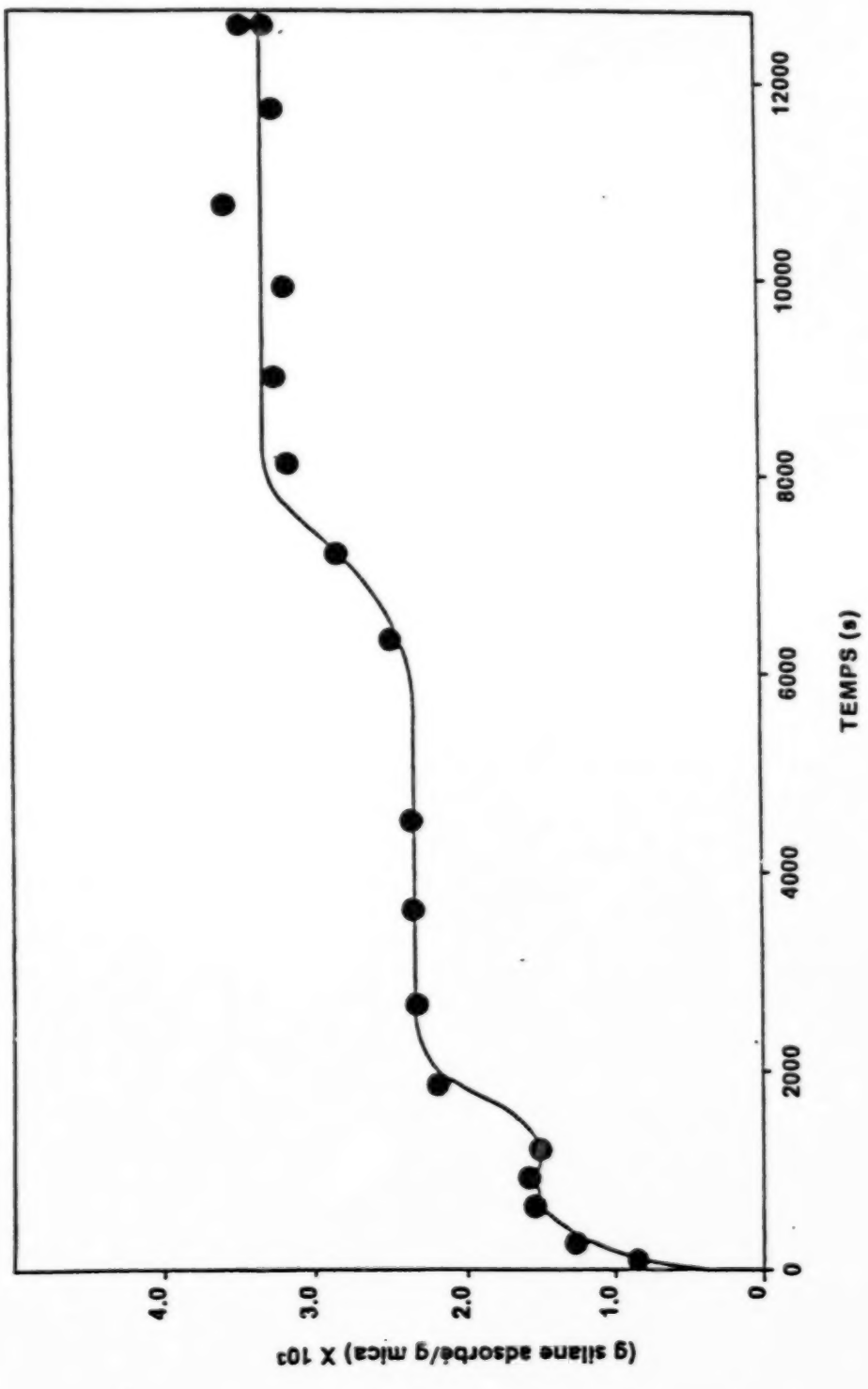

(g silane adsorbé/g mica) X 10³
3.0
2.0
1.0
0
0
4000
8000
12000
16000
20000
TEMPS (s)

FIGURE 3


(g silane adsorbé/g mica) X 10³
4.0
3.0
2.0
1.0
0
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
TEMPS (s)

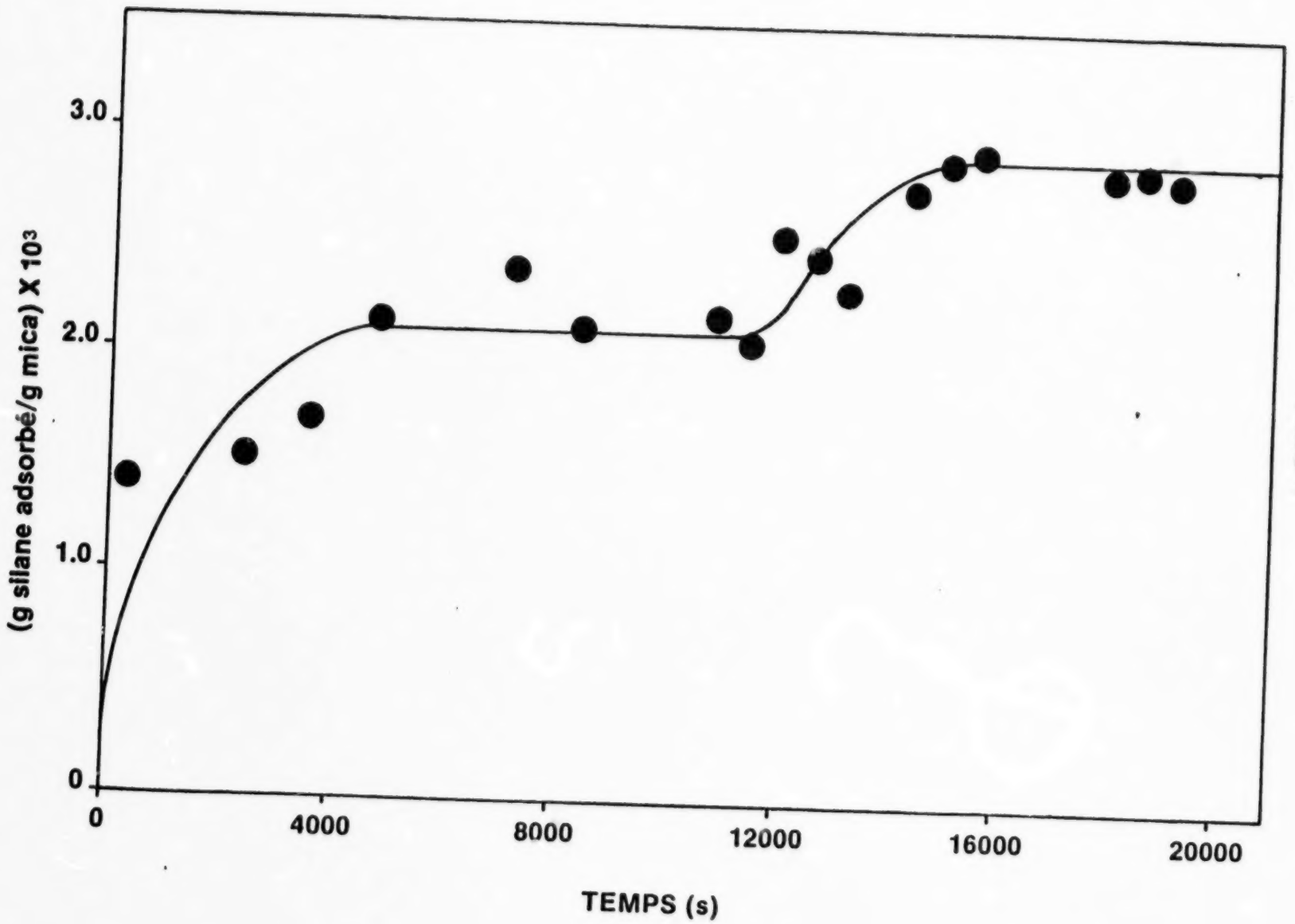

3.0
2.0
1.0
0
(g silane adsorbé/g mica) X 10³
0
4000
8000
12000
16000
20000
TEMPS (s)

FIGURE 4

DISCUSSION GENERALE

DISCUSSION GENERALE

Les différents paramètres régissant la déposition des agents de pontage sur le mica et la nature de la liaison polymère-silane dans les composites mica-silane-polymère ont été étudiés dans ce travail.

En premier lieu, le mica utilisé a été caractérisé par tamisage. Le diamètre maximum moyen des feuillets de mica a été mesuré par microscopie optique et la surface moyenne par unité de poids a été déterminée par la méthode BET, utilisant l'argon comme gaz adsorbé. Une valeur de 0.612 $m^2.g^{-1}$ a été obtenue. L'épaisseur des feuillets a été mesurée par microscopie électronique à balayage. Une méthode a ensuite été mise au point pour déterminer les quantités de carbone présent sur le mica.

Quatre agents de pontage de nature chimique très différente, ont été étudiés: un aminosilane cationique de type vinylbenzyle (CVBS), un aminosilane simple, le N-β-aminoéthylaminopropyltriméthoxy silane (AAPS), un silane neutre, le γ-méthacryloxypropyltriméthoxy silane (γ-MPS) et finalement un titanate, l'isopropyltri- (dioctyl-pyrophosphato) titane (IDT). Les formules chimiques de ces composés sont données dans le texte, aux pages 53 et 80.

Une étude des quantités d'agents de pontage adsorbées sur la surface du mica en fonction du temps de traitement a été entreprise. L'utilisation de solutions très diluées a conduit à l'obtention d'une courbe de déposition par palier pour chacun des quatre agents de pontage. Les quantités retrouvées sur chaque palier étaient identiques. Ces résultats suggèrent que chacun des

paliers correspond à l'adsorption d'une monocouche de l'agent de pontage sur le mica.

A partir d'un calcul du nombre moyen de molécules adsorbées sur chaque palier et connaissant l'aire de surface par unité de poids du mica, l'aire de surface moyenne occupée par une molécule d'agent de pontage a été calculée. Les valeurs suivantes ont ainsi été obtenues: 0.24 nm^2 pour le γ-MPS, 0.33 nm^2 pour le CVBS, 0.38 nm^2 pour le AAPS et 1.43 nm^2 pour le IDT. Les faibles valeurs obtenues pour les trois silanes suggèrent une orientation des molécules suivant la normale à la surface du mica.

Pour le CVBS et le γ-MPS, l'interaction entre le silane et la surface du mica doit se faire par les groupements silanol vu la nature chimique de ces silanes. Par contre, le AAPS peut interagir avec la surface du mica soit par ses groupements silanol, soit par ses groupements ammonium.

Le fait de retrouver une quantité égale d'agent de couplage sur chaque palier indique que l'orientation des molécules sur les deuxième et troisième monocouches est similaire à celle observée sur la première monocouche. Finalement, l'aire de surface par molécule de IDT est nettement plus élevée que celle calculée pour les silanes, reflétant ainsi sa structure branchée.

Dans les quatre cas, l'observation d'un temps d'induction, avant l'apparition du second palier et des paliers subséquents, indique qu'une monocouche est complétée avant que la prochaine ne débute. Ces résultats sont compatibles avec un modèle où une étape de quasi-germination très lente est suivie d'une croissance rapide de la couche en question jusqu'à son achèvement.

Lors de la déposition des agents de pontage sur la surface du mica, aucun temps d'induction n'a été constaté avant la formation du premier plateau (Régime A) des aminosilanes (CVBS et AAPS) et du titanate (IDT), contrairement à ce qui est observé pour les paliers subséquents (Régime B). Ce résultat peut s'expliquer de la façon suivante: le Régime A correspond à l'interaction de l'agent de pontage avec la surface du mica alors que le Régime B représente une interaction de l'agent de pontage avec lui-même. Il est bien connu que les agents de pontage ont une affinité plus grande pour la surface de silicate que pour eux-mêmes. Ces résultats ont été confirmés par des études de désorption. En effet, des échantillons de mica recouvert d'une, de deux et de trois monocouches de CVBS ont été soumis durant 2 h à l'action de l'eau bouillante et dans tous les cas, seule la première monocouche a été retenue sur la surface.

Pour le IDT et le γ-MPS, les temps d'induction précédant le deuxième palier ou les paliers supérieurs sont variables pour des expériences réalisées dans des conditions similaires, contrairement aux aminosilanes où ces plateaux se produisent toujours aux mêmes endroits. Ces résultats suggèrent qu'une étape de germination est requise avant l'adsorption d'une monocouche d'agent de pontage. Il est généralement admis que les vitesses de germination peuvent être modifiées, pour un même système, si des impuretés sont présentes, même en très faibles quantités.

L'adsorption du γ-MPS sur la surface du mica dépend fortement du temps d'hydrolyse du silane contrairement aux résultats obtenus avec le

CVBS. Nous avons en effet constaté la présence d'un temps d'induction avant le début de l'adsorption du γ-MPS sur le mica et l'inhibition du dépôt du silane si le temps d'hydrolyse est trop long avant l'addition du mica.

Ces phénomènes sont certainement reliés au comportement de ce silane en solution aqueuse. A cet effet, une étude par RMN ^{1}H des vitesses d'hydrolyse et de condensation du γ-MPS a été réalisée. L'hydrolyse du silane procède par une cinétique d'ordre un alors que la condensation procède par une cinétique d'ordre deux. Ces deux processus sont catalysés en milieu acide. Les vitesses d'hydrolyse et de condensation du γ-MPS dépendent fortement du pH de la solution aqueuse, et la vitesse de condensation dépend en plus de la concentration initiale en silane.

D'une part, une faible vitesse d'hydrolyse du γ-MPS conduit à un temps d'induction (~3000 s) comparable au temps de demie-vie (3900 s) de l'espèce non-hydrolysée (expérience réalisée à pH = 5.5). Le silane ne se dépose sur la surface du mica que sous la forme d'un silanetriol (silane hydrolysé). Le temps d'induction observé, avant la déposition du γ-MPS, dépend donc de la vitesse d'hydrolyse du silane.

D'autre part, aucun dépôt du γ-MPS n'a été observé sur la surface du mica après un temps d'hydrolyse du silane de 5400 s; ce phénomène est certainement relié à la condensation de l'espèce silanetriol du γ-MPS en oligomères. Il est bien connu que ces produits de condensation sont peu efficaces comme agent de pontage.

L'analyse du processus de condensation du γ-MPS permet de constater un accroissement de la vitesse de condensation avec la concentration du

silane hydrolysé et du pH de la solution aqueuse. Ainsi, une grande dilution et un milieu acide (pH ≃ 2.8) sont les conditions optimales pour éviter une polycondensation du γ-MPS.

Dans ce rapport, le CVBS a été davantage étudié que les autres agents de pontage. Il a été montré que, contrairement au γ-MPS, les quantités de CVBS adsorbées sur le mica ne varient pas si le temps d'hydrolyse passe de 35 à 4300 s. L'hydrolyse des aminosilanes est très rapide et l'espèce hydrolysée est stable en milieu aqueux. Une plus grande quantité de CVBS est déposée sur le mica en milieu acide et neutre qu'en milieu alcalin. La quantité de CVBS adsorbée dépend également de la concentration de la solution traitante de silane.

La cinétique de l'adsorption du CVBS en solution très diluée (0.025 g de silane/100 mL H_2O) donne lieu à un dépôt par palier, tel qu'indiqué dans les paragraphes précédents. A partir, cependant, d'une solution de 0.5 g de silane/100 mL d'eau, les paliers ne sont plus visibles. Deux explications peuvent être retenues: les temps d'induction sont devenus très courts ou, plus vraisemblablement, les couches subséquentes commencent à se former avant que la couche précédente ne soit terminée. Il faut ici noter que la cinétique d'adsorption de la première monocouche ne varie pas avec une augmentation de la concentration de la solution de silane traitante alors que la formation des autres couches en est fortement affectée.

Des études concernant les différents paramètres influençant la rétention du polychlorure de vinyle (PVC) et du polystyrène (PS) sur le mica traité avec un silane ont également été réalisées. La détermination des quantités de polymère retenu fortement sur la surface du mica traité, après une extraction prolongée des composites avec un solvant organique, est une mesure de l'efficacité du silane à retenir le polymère. La rétention peut se faire par liaison chimique (chimisorbstion) ou par un processus physique (physisorbstion). Cette mesure, même si elle n'est pas reliée directement aux propriétés mécaniques des composites étudiés, permet d'évaluer l'efficacité de l'adhésion agent de pontage-polymère et indique ainsi si le silane est compatible avec le polymère utilisé.

Dans un premier temps, des échantillons comportant une, deux et trois monocouches de CVBS ont été incorporés dans une matrice de PS, un polymère thermoplastique non-réactif. L'extraction du polymère par le benzène a permis l'analyse des quantités de PS retenues fortement sur la surface.

A température ambiante, la quantité de PS retenue sur le mica diminue avec le nombre de monocouches; pour trois monocouches de CVBS, aucun couplage PS-mica traité n'est observé. Le traitement de surface du mica par le silane provoque apparemment une surface de basse énergie, et ainsi, sans l'ajout d'une autre force motrice, le PS n'a pas tendance à réagir avec le mica traité.

Un traitement thermique est donc nécessaire et il s'est avéré qu'un traitement à 250^{o}C est beaucoup plus efficace que celui à 170^{o}C. La

rétention maximale du PS est presque toujours obtenue avec du mica sur lequel une monocouche de CVBS a été déposée. L'addition de peroxyde au composite permet aussi une amélioration des quantités retenues de polymère. Dans ce cas, l'effet du nombre de monocouches de silane adsorbées sur le mica et de l'accroissement de la température du traitement thermique disparaît.

Le traitement thermique et l'addition d'un peroxyde induisent, probablement, la formation de radicaux libres dans le milieu réactionnel. Ces radicaux libres peuvent initier les réactions suivantes: la réticulation de la phase silane, la copolymérisation du silane et du polymère et la polymérisation du PS. Les deux premières réactions proviendraient des groupements vinyliques du CVBS qui peuvent former très facilement des radicaux libres.

Cependant, le mica traité avec une solution concentrée de AAPS retient davantage de PS que le mica traité dans les mêmes conditions avec le CVBS (le AAPS est identique au CVBS sauf qu'il ne contient pas le groupement vinylbenzyle). Cette observation indique que, même si les vitesses d'homopolymérisation et/ou de copolymérisation sont accrues par les groupements vinyle, le mécanisme de couplage PS-mica traité ne dépend pas uniquement de la présence de ces groupements.

A ce point, nous avons conduit, en solution dans la décaline, des réactions entre le PS et les silanes (AAPS et CVBS), en absence de mica. Le PS, recueilli de ces réactions, a été analysé en spectroscopie infrarouge et de RMN ^{1}H pour déterminer, s'il y a lieu, la nature de la liaison chimique

entre le PS et le silane. Cette étude a démontré qu'aucune réaction chimique, à une température de 190°C, ne peut être détectée entre le PS et les aminosilanes (AAPS et CVBS) et entre le PS et le groupement organofonctionnel de ces silanes. Pour ces dernières réactions, des produits analogues aux silanes ont été utilisés. Ces composés ne possédaient pas de groupements alkoxysilane, mais seulement un groupement organofonctionnel comparable à celui du silane. La seule réaction observée lors de ces expériences a été la polycondensation des silanes à température élevée.

Des réactions de copolymérisation du CVBS avec le PS et l'homopolymérisation du PS ne peuvent donc pas être détectées par les méthodes spectroscopiques utilisées. Ce résultat indique que, si de telles réactions chimiques ont effectivement lieu, le nombre de ces réactions est très faible. Le mécanisme de couplage entre le PS et le silane doit donc être interprété sans faire appel à la présence de liens chimiques entre ces deux espèces.

Nous avons également observé que le mica traité avec une solution concentrée de CVBS retient davantage le PS que le mica traité en solution dilué, même si les quantités de silane adsorbées sur la surface sont identiques dans les deux cas. A partir d'une solution concentrée de silane, la deuxième monocouche peut commencer à se déposer avant que la première ne soit complétée. Ainsi, l'arrangement des molécules sur la surface du mica est moins ordonné que dans le cas d'une déposition à partir d'une solution traitante diluée de silane. La pénétration du polymère dans la phase silane peut être un facteur important dans le processus d'adhésion entre le polymère et le silane.

Le mécanisme d'adhésion entre un aminosilane et le PVC, un polymère thermoplastique réactif, a été étudié. En spectroscopie infrarouge, nous avons mis en évidence l'existence d'une réaction chimique entre le PVC et le groupement organofonctionnel du AAPS. En effet, le PVC, recueilli à la suite d'une réaction effectuée en solution dans le tétrahydrofuranne, avec un composé analogue au AAPS, présente les vibrations caractéristiques de fonctionnalités aminées. Ce résultat indique qu'il y a liaison chimique entre les deux espèces.

Des études ont ensuite été réalisées avec du mica traité avec différents silanes et le PVC pour vérifier, comme dans le cas du PS, l'effet de différents facteurs pouvant influencer la rétention du PVC sur la surface du mica. Le premier facteur étudié a été la nature du silane déposé sur le mica. Par ordre décroissant, selon leur capacité à retenir le PVC, nous retrouvons: le mica 60 PO (un mica traité commercialement par la compagnie Marietta) et les micas traités avec le AAPS, le mercaptopropyltriméthoxy silane et le CVBS. Dans tous les cas, les quantités retenues de PVC sont beaucoup plus importantes que dans le cas du PS.

Deuxièmement, l'effet, sur la rétention du PVC, du nombre de monocouches de CVBS adsorbées sur la surface du mica a été vérifié. Les quantités retenues de PVC par un mica recouvert de deux monocouches sont beaucoup plus importantes que pour les micas recouverts de une et trois monocouches de silane. De plus un traitement thermique, très efficace pour augmenter les quantités de PVC retenues avec le mica recouvert de une et trois monocouches, est sans effet sur le mica recouvert de deux monocouches. Le

comportement général de ce dernier ressemble beaucoup à celui du mica non-traité. Ces résultats suggèrent un arrangement tête-à-tête des molécules de CVBS suivant la normale à la surface du mica et par conséquent, des surfaces de même nature sont observées à toutes les deux monocouches.

Un traitement thermique des composites PVC-mica traité a permis de constater que, habituellement, les micas traités avec les silanes pouvant réagir chimiquement avec le PVC sont ceux où l'efficacité de ce traitement est maximum, i.e. le mica 60 PO et le mica traité avec le AAPS. Contrairement au PS, une augmentation de la concentration des solutions traitantes de CVBS et de AAPS ne permet pas une rétention plus élevée de polymère, indiquant bien la différence entre les deux processus d'adhésion.

APPENDICE I

Le traitement du mica par les silicones

Des expériences préliminaires nous ont indiqué que des silicones fluides peuvent être retenus sur la surface du mica à partir d'une solution diluée en toluène. Comme les silicones sont beaucoup moins coûteux que les silanes, cette avenue semblait intéressante. Quelques expériences additionnelles avec le R-272 (formule inconnue), le L-45 (un diméthyl silicone) de Union Carbide et le 550 (un méthylphényl silicone) de Dow Corning ont démontré que seul ce dernier est retenu sur la surface du mica et que même celui-ci donne des résultats peu reproductibles.

Une deuxième méthode de traitement, ayant recours à un évaporateur rotatif pour déposer le méthylphényl silicone sur la surface du mica, a alors été essayée. Après un lavage du mica ainsi traité au toluène, cette méthode laisse très peu de silicone accroché à la surface. Dans une expérience type, moins de 5×10^{-4} g silicone/g mica a été retenu. A ce point, nous avons abandonné ces essais.

APPENDICE II

Le mica 60 NP

Le mica 60 NP, obtenu de la compagnie Marietta Resources International, a été utilisé pour former des composites avec le polystyrène (partie I, chapitre III) et le polychlorure de vinyle (partie II, chapitre III). Ce mica, traité commercialement, s'est avéré très efficace pour retenir le polystyrène.

Or l'eau bouillante, le tétrahydrofuranne et le dichlorométhane permettent de retirer près de 80% de l'agent de couplage déposé sur la surface de ce mica, tel que déterminé par l'analyse CHN. Avant l'extraction, le mica 60 NP porte 0.23% de carbone. Après une extraction de 24 h avec le dichlorométhane, une analyse par spectroscopies IR et RMN 'H de l'agent de couplage retiré du mica 60 NP a permis d'identifier partiellement ce produit. Des bandes de forte intensité appartenant à des groupements azide à 2120 cm^{-1} et silanol à 1150 et 1090 cm^{-1} suggèrent que l'agent de couplage est un azidosilane. De plus, une bande fine à 1597 cm^{-1} indique la présence probable d'un groupement aromatique.

POOR

QUALITY

ORIGINAL